

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : **l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse**

Spécialité : **Nanophysique, Nanocomposants, Nanomesure**

Présentée et soutenue par : **Reasmey TAN**

Le 21 janvier 2008

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DE NANOPARTICULES MAGNÉTIQUES DE FeCo AUTO-ORGANISÉES

JURY:

M. F. PETROFF, rapporteur du jury, Directeur de recherche, CNRS-THALES Orsay

M. M. VIRET, rapporteur du jury, Chargé de recherche, CEA-SPEC Saclay

M. B. CHAUDRET, président du jury, Directeur de recherche, LCC de Toulouse

M. B. RAQUET, Professeur des universités, INSA de Toulouse

M. G. PASTOR, Professeur des universités, Université de Kassel

M. J. CARREY, Maître de conférence, INSA de Toulouse

M. M. RESPAUD, Maître de conférence, Université Paul Sabatier Toulouse III (invité)

École doctorale : **Sciences de la matière**

Unité de recherche : **Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets**

Directeur de thèse : **Marc RESPAUD**

« Un sot a beau demeurer des années en contact avec la science, il ne connaîtra pas plus le goût de la science que la cuillère plongée dans la sauce ne connaît le goût de la sauce »

Prince Siddhârta.

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein du département du génie Physique de l'INSA de Toulouse, dans le Laboratoire de Nanophysique Magnétisme et Optoélectronique (LNMO), devenu il y a peu de temps, le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO). Je remercie donc Xavier MARIE et Jean-Pierre DAUDEY, directeur du LNMO et du LPCNO respectivement, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire. Un grand merci également à tous ceux qui travaillent dans ce département : chercheurs, enseignants, personnels, étudiants.

Je voudrais également adresser un grand merci à tous les membres du jury et en particulier, aux rapporteurs pour avoir accepté de juger mon travail de thèse et pour avoir rendu le rapport...à la rentrée des vacances de Noël !

Quelques mots également pour mon directeur de thèse. Marc, merci d'être venu me présenter ton sujet de stage de DEA et de m'avoir fait confiance pour ces 6 mois. Arrivé au bout de ce stage, et même avant, je n'avais plus aucun doute concernant ma thèse, et mon encadrant. Par contre toi, je ne comprends toujours pas ce qui a pu motiver ton choix, mais j'espère que tu ne l'as pas trop regretté !! Sérieusement, merci de m'avoir appris toutes ces choses, et pas seulement scientifiques. Surtout, n'oublie pas « d'arroser » chaque évènement comme il se doit...

Je tiens à remercier également Julian CARREY. Julian, tu n'as pas été « officiellement » mon co-directeur de thèse, mais vu le temps que tu m'as consacré, que ce soit pour l'encadrement pendant les expériences, les discussions sur le désordre de spins, et les longues soirées pizzas devant des mesures de MR à 10 Tesla, moi, je dis : t'es un vrai chef ! Dis, quand tu seras une rockstar, t'oublieras pas ton ancien thésard hein ?

Merci à vous deux pour m'avoir montré qu'on pouvait travailler dans une bonne ambiance, tout en se montrant efficace...cela a dû bien affecté ma perception du temps : j'ai trouvé ces années trop courtes !

Un grand merci à tous les gens sans qui ce travail n'aurait pas pu voir le jour : Céline DESVAUX qui a effectué sa thèse sur la synthèse des super-cristaux, Lise qui a su reprendre cette synthèse (merci pour les dernières mesures SQUID, au fait, quand tu veux pour une nouvelle campagne de synchrotron), Bruno et tous les chimistes du LCC et du LPCNO, pour la qualité des échantillons qu'ils fournissent.

Je terminerai par remercier tous les gens que j'ai pu croiser dans les salles de manips', bureaux et salles de cours : les différentes personnes des différentes équipes du LPCNO, les techniciens (mention spéciale à Cathy pour sa gestion vitale du café), les enseignants du département (Michel-san l'homme à l'adresse mail disco). Merci aussi à ceux qui ont dû me supporter un peu plus que les autres, Andrea le roi de la sanction (à quand les manips' pour l'igNobel ? ça y est j'ai les échantillons !), et surtout mes collègues de bureau...Christelle, bon courage pour cette nouvelle fonction de maman. Karine, bon courage pour cette fin de thèse, et récupère ton moniteur (je parle de l'écran du pc...) ! « Spéciale dédicace » à Thomas BLON, l'homme qui envoie de la bûchette, n'oublie pas Thomas, « reste tranquille papi... tu peux pas test ». Sans oublier Jérémie GRISOLIA et ses multiples talents, musicien, gamer, footballeur, organisateur de fêtes de la musique, webmaster de sites de pronostiques, DJ de battle de musique revival etc... Jiji, merci pour tout.

Bonne continuation à vous tous, et surtout aux nouveaux doctorants qui débutent ou terminent leur thèse.

Sahabi, « you're my bro ».

Enfin, à ma famille, Habibi, luv' u all. Tonton, Driss, à bientôt.

Voilà, j'espère n'oublier personne, ou alors je m'en excuse d'avance et à vous tous encore :

MERCI !!! *et pardon pour ceux que j'ai oublié (^__^)*

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DE NANOPARTICULES MAGNÉTIQUES DE FeCo AUTO-ORGANISÉES

Je présente dans ce travail de thèse l'étude des propriétés de transport électronique de nanoparticules de FeCo auto-assemblées. Ces nanoparticules, métalliques et ferromagnétiques, sont obtenues par synthèse chimique et stabilisées par des ligands organiques. Deux types de systèmes ont été étudiés : des solides compacts issus directement de la synthèse (auto-assemblage spontané en réseau 3D) et des réseaux 2D obtenus après dépôt d'une solution de particules. Les mesures de magnéto-transport réalisées sur ces deux types d'échantillons nous ont donc permis d'étudier le rôle de la dimensionnalité et du désordre sur les propriétés de conduction.

Les deux types de systèmes présentent à basse température un comportement typique du blocage de Coulomb. Quand un champ magnétique est appliqué, deux régimes de magnétorésistance (MR) sont observés :

- Entre 1.8 K et 10 K, des effets magnétorésistifs apparaissent pour des valeurs de champ magnétique supérieures au champ de saturation magnétique des particules. Un modèle phénoménologique basé sur la présence d'impuretés paramagnétiques localisées dans la barrière a été développé afin de reproduire les propriétés de cette MR.
- En dessous de 1.8 K, cette MR à fort champ disparaît et une MR classique reliée à l'aimantation des particules est mesurée.

Enfin, des effets collectifs ont été observés sur certains échantillons. Ils se manifestent sur le transport électronique par des transitions hystérétiques entre deux modes de conduction distincts. L'application d'un champ magnétique induit la transition entre ces deux régimes. Dans des conditions optimisées, cette transition se révèle réversible, donnant lieu à un nouveau type de MR.

Mots clés : réseaux de nanoparticules, FeCo, blocage de Coulomb, magnétorésistance tunnel.

ELECTRONIC TRANSPORT PROPERTIES OF SELF-ORGANIZED CoFe MAGNETIC NANOPARTICLES

I report in this study the transport properties of self-assembled CoFe nanoparticles. These nanoparticles, which are metallic and ferromagnetic, are obtained by chemical synthesis and stabilized by organic ligands. Two types of systems have been studied: as-prepared solids resulting from spontaneous self-organization of the nanoparticles in 3D lattices and 2D lattices obtained by a deposition of a solution of nanoparticles. Thus, the magnetotransport measurements of both systems allow us to study the role of the dimensionality and the disorder on the electronic transport.

All systems show at low temperature typical features of Coulomb blockade in arrays of nanoparticles. When an external magnetic field is applied, two regimes of magnetoresistance (MR) are observed :

- The first one between 1.8 K and 10 K is characterized by a MR which appears for values of the applied field larger than the saturation field of the nanoparticles. A phenomenological model based on magnetic impurities localized between the nanoparticles has been developed in order to describe the properties of this MR.
- Below 1.8 K, this high-field MR collapses and a classical MR related to the magnetization of the particles occurs.

Finally, novel properties attributed to the collective behaviour of the nanoparticles have been observed in some samples. It is displayed in the electronic conduction by hysteretic transitions between two regimes of conduction. We show that an external magnetic field can induce the transition between both regimes. In optimum conditions, this transition is reversible and leads to a new mechanism of MR.

Keywords : arrays of nanoparticles, CoFe, Coulomb blockade, tunnel magnetoresistance.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	10
Chapitre I : Propriétés de transport dans des réseaux de nanoparticules.....	14
I. Blocage de Coulomb.....	15
1/ dans une particule unique.....	15
a/ définition.....	15
b/ caractéristiques courant-tension.....	16
c/ observations expérimentales.....	19
2/ dans les réseaux de nanoparticules.....	20
a/ études théoriques.....	20
a-1/ loi universelle pour les réseaux de particules.....	20
a-2/ rôle du désordre.....	22
a-3/ effet de la température.....	24
a-3/a/ $I(V)$ à température finie.....	24
a-3/b/ caractéristiques $R(T)$	26
a-4/ verres de coulomb.....	28
b/ observations expérimentales.....	29
b-1/ caractéristiques $I(V)$	29
b-1/a/ valeurs expérimentales caractéristiques des $I(V)$	29
b-1/b/ effet du désordre.....	30
b-1/c/ effet de la température.....	31
b-2/ caractéristiques $R(T)$	32
b-3/ verres de Coulomb.....	35
II. Magnétorésistance.....	36
1/ magnétorésistance tunnel.....	36
a/ jonctions tunnel magnétiques.....	36
a-1/ polarisation de spin.....	36
a-2/ découverte de la TMR.....	38
a-3/ aspects théoriques.....	38
a-4/ observations expérimentales de la TMR.....	42
b/ magnétorésistance tunnel dans des assemblées de particules.....	45

b/ magnétorésistance tunnel dans des assemblées de particules.....	45
b-1/ aspects théoriques.....	46
b-1/a/ propriétés de la TMR dans les réseaux de particules....	46
b-1/b/ cotunneling dans les réseaux de particules.....	48
b-2/ observations expérimentales.....	51
2/ magnétorésistance à fort champ.....	53
a/ aspects théoriques.....	53
b/ observations expérimentales.....	55
c/ magnétorésistance de systèmes composés de barrières organiques.....	57
 Chapitre II : Synthèse et propriétés des super-cristaux de FeCo	65
I. Synthèse et propriétés structurales de super-cristaux.....	66
1/ synthèse.....	66
2/ structure interne des nanoparticules « 1 OA ».....	68
3/ organisation des particules « 1 OA ».....	71
4/ influence des conditions de synthèse et des choix de ligands.....	72
II. Propriétés magnétiques.....	74
III. Systèmes étudiés.....	76
1/ super-cristaux étudiés.....	76
2/ systèmes déposés sur des substrats avec des peignes interdigités.....	78
IV. Dispositif expérimental pour la mesure des propriétés de transport.....	79
 Chapitre III : Études expérimentales des propriétés de transport des réseaux de nanoparticules de FeCo dans le régime de blocage de Coulomb.....	82
I. Propriétés électroniques typique du régime de blocage de Coulomb.....	83
1/ variation de la résistance en fonction de la température.....	83
2/ caractéristiques courant-tension.....	87
3/ interprétation et discussion des résultats.....	91
II. Propriétés atypiques liées au régime de blocage de Coulomb.....	94
1/ transition hystérétique entre deux modes de conduction.....	94
2/ effet du champ magnétique sur la transition hystérétique.....	99

3/ discussion et interprétation des résultats.....	103
III. Conclusion.....	105
 Chapitre IV : Propriétés de transport sous champ magnétique des super-cristaux	108
I. Études expérimentales des effets magnéto-résistifs.....	109
1/ magnétorésistance à fort champ magnétique.....	109
a/ cas des super-cristaux.....	109
b/ dépendance en tension de la MR à fort champ.....	111
c/ cas des particules déposées sur des peignes.....	114
d/ dépendance de la MR à fort champ en fonction du ratio H/T	115
e/ variation de la MR à fort champ en fonction de la température.....	116
2/ magnétorésistance à bas champ.....	117
a/ cas des super-cristaux.....	117
b/ cas des peignes interdigités.....	122
3/ discussion et interprétation des résultats.....	123
II. Études numériques des effets magnéto-résistifs à fort champ.....	125
1/ modèle numérique.....	126
2/ résultats numériques.....	127
3/ comparaisons avec l'expérience.....	131
4/ discussions.....	133
III. Conclusion.....	134
 Conclusion générale.....	137

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les travaux de Jullière [JULLIERE] (en 1975) ont mis en évidence l'existence d'une magnétorésistance tunnel (TMR) dans des systèmes composés de couches magnétiques séparées par une couche isolante. Dès lors que cette magnétorésistance fut observable à température ambiante (en 1995), [MOODERA] [MIYAZAKI] de nombreuses études se focalisèrent sur le choix des matériaux afin de maximiser l'amplitude de cet effet. Parallèlement à cela, la même année, des expériences menées sur des films granulaires (grains magnétiques piégés dans une matrice isolante) ont également abouti à l'observation de la magnétorésistance tunnel [FUJIMORI]. Dans ce cas, l'amplitude de la TMR s'avère beaucoup plus faible et les champs auxquels apparaissent les effets magnétorésistifs, plus forts que dans le cas des jonctions tunnels. Ces dernières restent donc les acteurs majeurs en vue des applications. Néanmoins, du fait de leur structure, les films granulaires présentent des propriétés de transport électronique intéressantes, reliées à la petite taille des grains qui leur confère une énergie de charge non négligeable. En particulier, si la tension appliquée ou la température ne permettent pas de dépasser cette énergie de charge, un électron ne peut circuler dans le réseau (régime de blocage de Coulomb). Cependant, en dépit de l'attrait que peut fournir la combinaison des effets de blocage de Coulomb avec les effets de TMR [MITANI], les films granulaires souffrent souvent de quelques problèmes liés à leur méthode de fabrication : grande dispersion de la taille des grains, de leurs distances et de leurs positions relatives vis-à-vis de leurs voisins. Ces réseaux ont donc un taux de désordre structural, intrinsèque à leur fabrication, très important. Pour pallier à ces défauts, la synthèse par voie chimique de nanoparticules stabilisées par des ligands organiques offre une alternative intéressante. Les particules obtenues peuvent être plus monodisperses en taille que dans le cas des films granulaires, mais la faible, voire inexistante, organisation de ces nanoparticules entre elles lors de leur synthèse impose une technologie spécifique afin de pouvoir les caractériser *via* les mesures de transport. Pour cela, les nanoparticules sont généralement déposées sur des substrats, et mesurées grâce à des électrodes pré-patternées. Peu de travaux ont été rapportés sur les propriétés de conduction de tels réseaux de nanoparticules, et presque tous se sont attachés à étudier des particules métalliques (principalement d'Au) formant des réseaux de type bidimensionnel. L'étude majeure de magnéto-transport sur des assemblées de nanoparticules magnétiques élaborées par voie chimique a été réalisée par l'équipe de Sun [BLACK]. Dans leurs travaux, les nanoparticules de Co mesurées étaient auto-organisées en multi-couches 2D, et des propriétés de blocage de

Coulomb et de TMR étaient mises en évidence. Le manque d'études dans ce domaine provient essentiellement du fait que le contrôle de l'élaboration des réseaux de particules semble être une tâche difficile et, de ce fait, plusieurs questions restent encore ouvertes, en particulier le rôle de la dimensionnalité dans ces systèmes.

Le Laboratoire de Physique Chimie des Nano-Objets (LPCNO) maîtrise une méthode de synthèse par voie chimique permettant d'obtenir des réseaux de nanoparticules de taille, de forme, d'organisation contrôlée. En particulier, des super-structures à bases de différents matériaux magnétiques ont pu être synthétisés. L'organisation de ces super-réseaux est très étendue (cas du Fe [DUMESTRE]), et peut même atteindre plusieurs micromètres (bâtonnets de Co [WETZ]), voir des millimètres (dans le cas du FeCo [DESVAUX]). La pluridisciplinarité de ce laboratoire a donc naturellement amené le groupe Nanomagnétisme à effectuer des expériences de magnéto-transport sur ce type d'assemblées, ce qui a coïncidé avec le début de ma thèse sur ce sujet. Nous avons opté dans un premier temps pour les mesures sur les super-cristaux de FeCo, à cause de leur caractère tridimensionnel et de leur maniabilité due à leur taille millimétrique. Il est important de noter que nous avons étudié des échantillons bruts de synthèse, sans procéder à un quelconque traitement thermique. Même si les échantillons étaient relativement gros, nous avons dû mettre en place des protocoles afin de préserver leurs caractéristiques originelles, notamment pour leur fixation sur les supports, leur protection vis-à-vis de l'oxydation, leur protection durant les mesures (limitation du courant afin de préserver l'intégrité des barrières isolantes).

Je présenterai donc, dans ce manuscrit, les mesures de transport sous champ magnétique de ces super-cristaux de FeCo. Dans un premier temps, les différents mécanismes mis en jeu dans ce type de systèmes (blocage de Coulomb et magnétorésistance dans des réseaux de particules) seront rappelés de manière synthétique. Ensuite, je présenterais brièvement la méthode de synthèse des nanoparticules, et leurs propriétés structurales. Plusieurs types de super-cristaux ont été étudiés, et diffèrent les uns des autres par leurs agents stabilisants, leur taille ou leur organisation. Des résultats obtenus sur des échantillons composés de ces mêmes nanoparticules déposées sur des substrats pré-patternés seront également présentés. Puis, les résultats sur le transport électronique des différents super-cristaux seront exposés. Dans ce chapitre, outre les propriétés classiques dues au blocage de Coulomb dans les réseaux de particules, des effets inédits liés à des effets collectifs seront détaillés, notamment l'observation d'un nouveau type de magnétorésistance induite par ces nouveaux effets. Nous nous intéresserons en dernier lieu aux propriétés de transport sous champ magnétique des réseaux de particules de FeCo. Les échantillons mesurés ont montré majoritairement deux

régimes de magnétorésistance différentes suivant le domaine de température, une contribution à bas champ et une deuxième à fort champ. Cette dernière présente, en outre, une amplitude importante qui dépend de la tension appliquée, de la température et du ratio champ magnétique / température. Je terminerai par donner quelques perspectives et quelques propositions d'expérience afin d'avancer vers une meilleure compréhension de ces propriétés.

RÉFÉRENCES

- [BLACK] C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, and S. Sun, *Science* **290**, 1131 (2000).
- [DESVAUX] C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, and B. Chaudret, *Nature Materials* **4**, 750 (2005).
- [DUMESTRE] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, and P. Fejes, *Science* **303** (2004).
- [JULLIERE] M. Jullière, *Physics Letters A* **54**, 225 (1975).
- [MOODERA] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Physical Review Letters* **74**, 3273 (1995).
- [FUJIMORI] H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma, *Materials Science and Engineering B* **31**, 219 (1995).
- [MIYAZAKI] T. Miyazaki, and N. Tezuka, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **139**, L231 (1995).
- [MITANI] S. Mitani, S. Takahashi, K. Takanashi, K. Yakushiji, S. Maekawa, and H. Fujimori, *Physical Review Letters* **81**, 2799 (1998).
- [WETZ] F. Wetz, K. Soulantica, M. Respaud, A. Falqui, and B. Chaudret, *Materials Science and Engineering C* **27**, 1162 (2007).

CHAPITRE I

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DANS DES RÉSEAUX DE NANOPARTICULES MAGNÉTIQUES

Dans ce chapitre, nous ferons un résumé des différents mécanismes qui peuvent entrer en jeu dans le transport électronique pour des systèmes mésoscopiques, plus particulièrement dans des matériaux comprenant des réseaux de nanoparticules métalliques et ferromagnétiques séparées par des barrières organiques isolantes. Nous présenterons d'abord les effets de blocage de Coulomb d'une particule unique, puis d'assemblées 1D, 2D ou 3D. Dans la deuxième partie, nous nous intéresserons aux mécanismes de transport mis en jeu dans les nanoparticules magnétiques, notamment les effets de magnétorésistance tunnel et les effets de magnétorésistance à fort champ. En fin de chapitre, nous ferons un bref résumé des propriétés de transport de molécules organiques.

I. Blocage de Coulomb :

1/ dans une particule unique :

a/ définition :

Pour illustrer le phénomène de blocage de Coulomb, nous examinons le cas idéal d'une particule métallique unique placée entre deux électrodes métalliques, séparées par une barrière isolante (voir Fig.I-1).

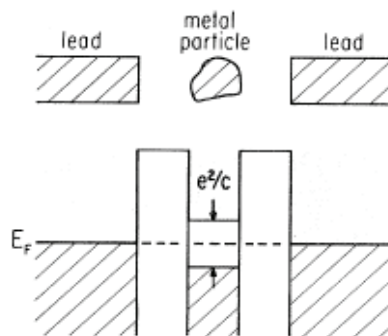


Fig.I-1 : schéma représentatif d'un système permettant l'observation du blocage de Coulomb (issu de [KASTNER])

Le blocage de Coulomb est une combinaison de propriétés classiques et quantiques : pour voir un courant circuler dans ce système élémentaire, il est nécessaire de charger la particule. L'aspect classique décrit alors l'énergie coulombienne apportée au conducteur comme étant E_C , également appelée l'énergie de charge.

$$E_C = e^2/2C \quad \text{éq.(I-1)}$$

où C est la capacité du conducteur. Cependant, avant qu'un courant ne s'établisse, un électron devra franchir les couches isolantes séparant la particule des électrodes. Ces couches isolantes jouent alors le rôle de barrières tunnel. Ajouter un électron sur la particule coûte donc E_C , ce qui induit un gap dans la densité d'état de la particule de $2 E_C$ (voir Fig.I-1). En effet, le courant ne peut s'établir que si un électron (ou un trou) possède une énergie E_C au dessus (ou au dessous) du niveau de Fermi des électrodes.

Dans une approche quantique, il existe une probabilité non nulle pour l'électron de franchir ces barrières par effet tunnel (probabilité inversement proportionnelle à l'épaisseur de la barrière).

En somme, il n'est possible de faire circuler un électron de la première électrode à la seconde qu'en fournissant une énergie supérieure à E_C afin de charger la particule. Par conséquent, **en l'absence d'apport énergétique extérieur** (notamment d'une tension de polarisation supérieure à E_C), une des conditions *sine qua none* pour observer le phénomène de blocage de Coulomb est d'avoir une énergie de charge très supérieure à l'énergie cinétique des électrons :

$$E_C \gg k_B T \quad \text{éq.(I-2)}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

D'après l'éq.(I-1), E_C est inversement proportionnelle à C . En première approximation, dans le cas d'une sphère conductrice uniformément chargée et sans tenir compte de l'influence des électrodes, C est proportionnelle à la taille de la particule ($C = 4\pi\epsilon_0 R$, où R représente le diamètre de la sphère). *Ainsi une petite particule possède une énergie de charge plus grande qu'une grosse particule.*

Pour illustrer cela, un simple calcul montre qu'il n'est possible d'observer du blocage de Coulomb à température ambiante que pour des particules de très petite taille avoisinant le nanomètre. Pour des particules de taille supérieure, il est nécessaire de descendre à basse température.

b/ caractéristiques courant-tension :

Nous venons de voir que, selon la taille des particules, les fluctuations thermiques suffisaient à supprimer le blocage de Coulomb. Dans cette partie, nous traitons de la manière dont se manifeste ce phénomène, notamment au travers des caractéristiques courant-tension $[I(V)]$.

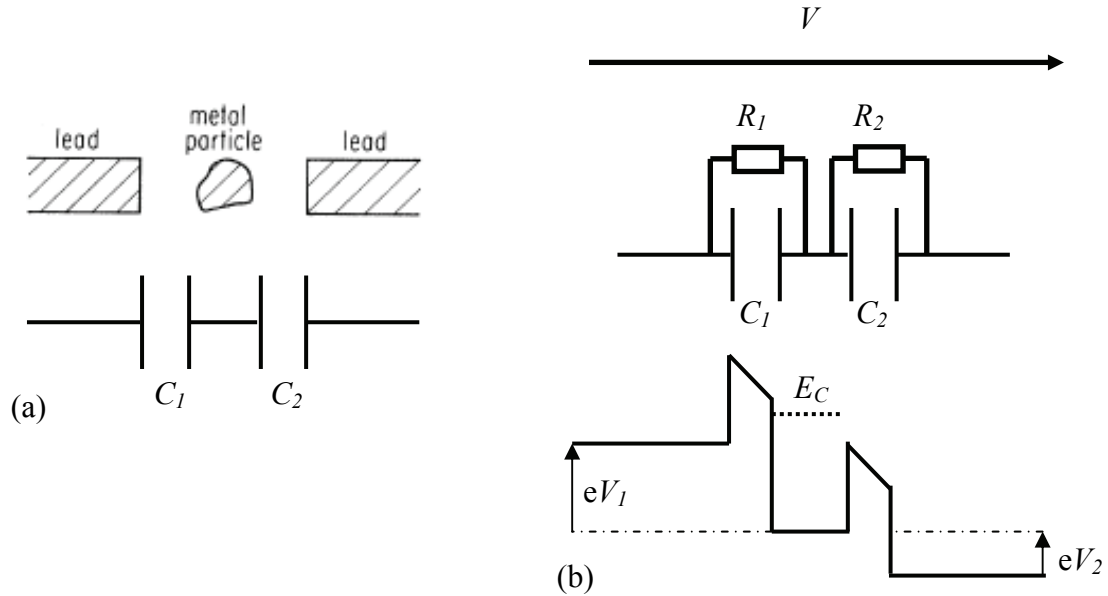


Fig.I-2 : (a) schéma semi-classique d'une particule piégée dans une matrice isolante entre deux électrodes, (b) schéma de barrières de potentiel quand une tension V est appliquée.

Pour cela, nous reprenons le cas modèle représenté sur la Fig.I-1. Mullen et collaborateurs [MULLEN] ont utilisé l'approche semi-classique pour modéliser les deux barrières tunnels comme deux condensateurs C_1 et C_2 en série (voir Fig.I-2 (a)). Il est à noter que ce modèle n'est valable que dans le cas où la résistance de la jonction tunnel est largement supérieure au quantum de résistance (25 k Ω); on peut dans ce cas négliger les effets tunnel de second ordre, ou co-tunneling.

Par analogie avec l'électronique classique, un courant électrique circule quand un électron passe de la première armature de C_1 vers la seconde (c'est-à-dire de l'électrode de gauche vers la particule) puis de la première armature de C_2 vers la seconde (de la particule vers l'électrode de droite).

En polarisant avec une source de tension idéale, on se ramène à un schéma de barrière représenté sur la Fig.I-2 (b). Il est alors possible de faire circuler un courant, dans le régime de blocage de Coulomb (voir éq.(I-2)) si :

$$E_C < eV_1 \text{ et } eV_2 \quad \text{éq.(I-3)}$$

Si les conditions données par les éq.(I-2) et (I-3) ne sont satisfaites, alors aucun courant ne circule entre les électrodes. **Ce sont à ces deux conditions réunies que nous nous référerons par la suite pour désigner le régime de blocage de Coulomb.**

Cela a pour conséquence sur les caractéristiques $I(V)$ de donner naissance à une zone où le courant est nul, jusqu'à ce que la tension appliquée V distribuée sur les deux jonctions devienne plus grande que E_C . On peut alors définir une tension seuil V_{th} qui est la limite entre le régime dit « bloqué » (régime de blocage de Coulomb) et le régime de conduction. D'après les éq.(I-1) et (I-3) on peut déduire la valeur de V_{th} :

$$V_{th} = e / 2(C_1 + C_2) \quad \text{éq.(I-4)}$$

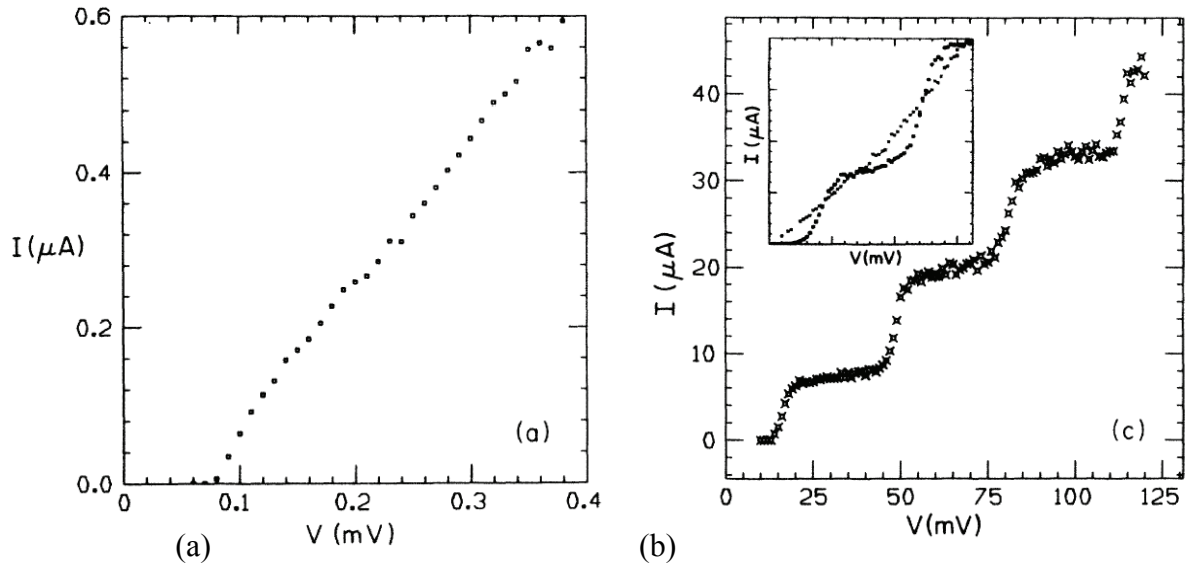


Fig. I-3 : simulation numérique de $I(V)$ dans le régime de blocage de Coulomb, (a) pour $C_1=C_2$ et $R_1=R_2$, (b) pour $C_1<C_2$ et $R_1<<R_2$ (issu de [MULLEN]).

Les calculs théoriques de Mullen et collaborateurs [MULLEN] ont été traités pour différentes valeurs des paramètres constituant les deux jonctions tunnels de capacité C_1 et C_2 , et de résistance R_1 et R_2 . Dans le cas le plus simple, où les deux jonctions tunnel sont identiques (voir Fig.I-2 (b), pour des paramètres de calcul : $C_1 = C_2 = 0.001$ fF et $R_1 = R_2 = 250 \Omega$ pour $T = 10$ K), la caractéristique $I(V)$ présente clairement la présence du blocage de Coulomb avec un courant nul pour une valeur inférieure à V_{th} . Pour des tensions appliquées supérieure à cette

tension seuil, le courant augmente linéairement avec la tension. Le blocage de Coulomb a donc pour effet de décaler la caractéristique ohmique vers les hautes tensions.

Pour un système fortement asymétrique, $i-e$ pour C_1 très différent de C_2 ou R_1 très différent de R_2 , le courant est toujours nul quand la tension appliquée V est inférieure à V_{th} . Cependant, en plus de cette manifestation typique du blocage de Coulomb, dans le régime conducteur, la caractéristique $I(V)$ présente des marches périodiques appelé escalier ou marches de Coulomb. La Fig.I-3 (b) illustre ce phénomène d'oscillations de conductance, pour $C_1 = 0.001$ fF, $C_2 = 0.005$ fF, $R_1 = 25 \Omega$ et $R_2 = 2500 \Omega$ à $T = 10$ K. La largeur des marches est égale à e/C_2 et les sauts de courant valent $e/R_2 (C_1 + C_2)$. Ces marches sont l'observation de phénomènes quantiques à l'échelle macroscopique. Elles sont la conséquence de la quantification de la charge élémentaire.

c/ Observations expérimentales :

Nous venons de voir que, pour observer les marches de Coulomb, Mullen et collaborateurs ont prédit qu'une structure asymétrique était nécessaire. Ils suggèrent alors une expérience permettant d'obtenir cette condition : une particule déposée sur un substrat recouverte d'un oxyde, représentant la première jonction tunnel, est mesurée à l'aide d'une pointe STM. L'espace entre la pointe du microscope et la particule représente la seconde jonction tunnel (voir Fig.I-4).

Cette technique a permis à Van Benthum et collaborateurs [VAN BENTUM] d'effectuer les premières observations expérimentales des marches de Coulomb sur une seule particule. Dans cette expérience, la pointe STM est placée au dessus d'un film granulaire d'Al, de 3.5-4 nm d'épaisseur, qui est déposé sur une épaisse couche continue d'oxyde d'Al de 50 nm. Les deux couches sont placées au dessus d'une couche d'Al qui joue le rôle de la première électrode.

Il est à noter que pour respecter les conditions d'observations des marches, il suffit que la résistance ou la capacité de la première jonction (électrode/particule) soit très inférieure à la seconde (particule/pointe STM). Plusieurs expériences ont été menées depuis les travaux de Van Benthum, en particulier, à température ambiante.

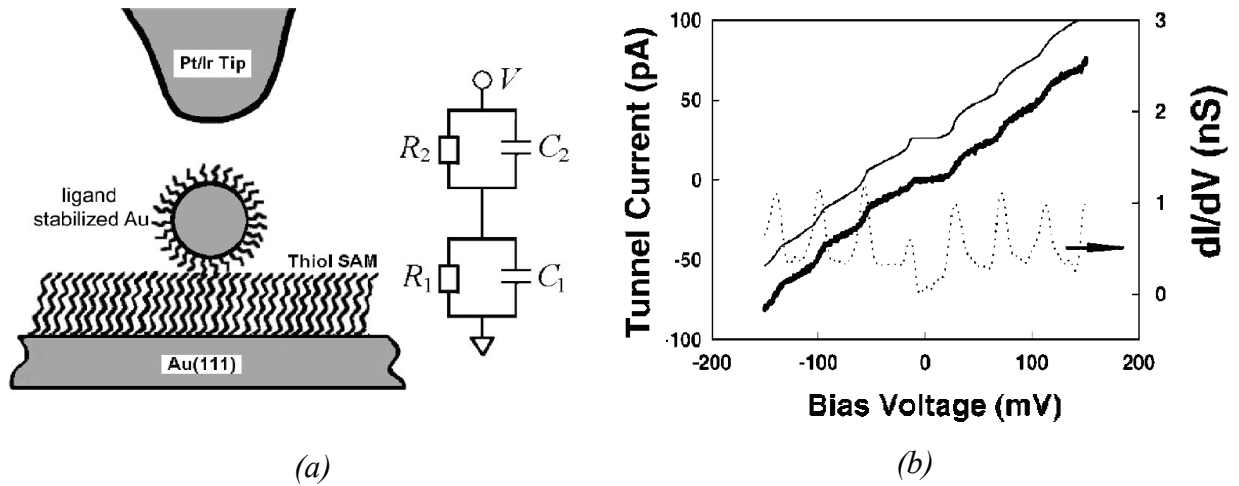


Fig.I-4 : (a) Schéma représentatif de mesure d'une particule unique par STM, (b) $I(V)$ d'une particule d'or de diamètre 15.2 nm (issu de [VAN BENTUM])

2/ dans des réseaux de nanoparticules :

Nous venons de voir que pour une seule particule, les propriétés de transport électronique dépendaient essentiellement de l'énergie de charge, et donc de la température, de la taille des particules et des jonctions tunnels composées par les barrières isolantes.

Pour des réseaux de particules, outre ces paramètres, d'autres éléments vont influencer sur les propriétés de transport, tels que la dimensionnalité et la taille du système, ou encore la nature et la quantité de désordre.

a/ études théoriques :

a-1/ Loi universelle pour des réseaux de particules:

Pour étudier les effets collectifs de transport électronique, Middleton et Wingreen [MIDDLETON] ont proposé de modéliser les assemblées de nanoparticules par des réseaux de plots métalliques (*i.e.* de même capacité). Ces plots sont couplés entre eux par une capacité de valeur C . Dans leur modèle, Middleton et Wingreen considèrent seulement le cas où $C \ll C_0$, où C_0 représente la capacité d'un plot. En d'autres termes, le système qu'ils étudient est un réseau de particules faiblement couplées entre elles. Pour une discussion plus détaillée sur le cas de particules fortement corrélées, se reporter à la section I-2/a-4. De plus, une distribution aléatoire de charges sur les plots métalliques est prise en compte afin d'introduire du désordre

de charge. Leurs calculs analytiques montrent alors, dans le régime de blocage de Coulomb, qu'aucun courant ne circule en dessous d'une tension seuil V_{th} comme dans le cas d'une seule particule. Quand $V > V_{th}$, le courant suit une loi dépendant de V_{th} et d'un facteur de dimensionnalité ζ (voir Fig.I-5):

$$I \sim (V / V_{th} - 1)^\zeta \quad \text{éq.(I-5)}$$

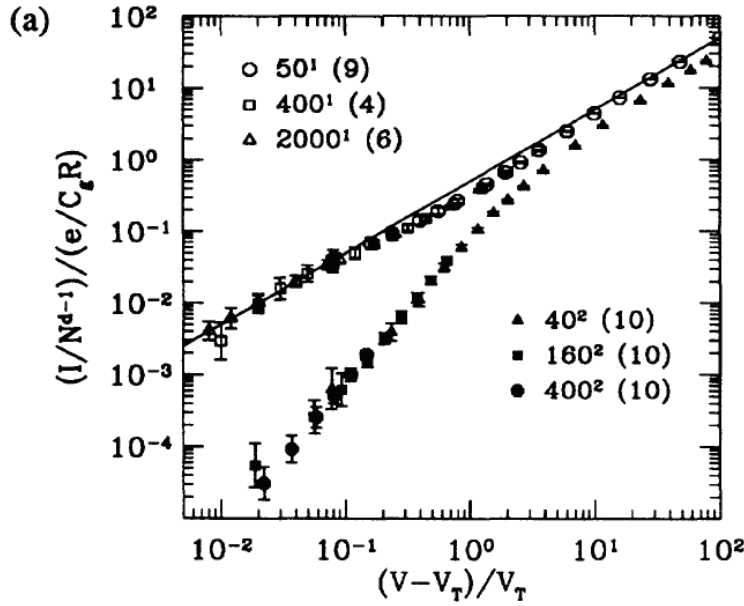


Fig.I-5 : simulation numérique de $I(V)$ dans des réseaux de plots métalliques de taille variable à 1D (symboles ouverts) et 2D (symboles pleins). Les nombres entre parenthèse représentent le nombre de « réalisations » du désordre (issu de [MIDDLETON])

D'après leurs études analytiques, $\zeta = 1$ pour des réseaux de type 1D et $\zeta = 5/3$ pour des réseaux 2D. Cependant, leurs simulations numériques conduisent à des valeurs plus élevées : $\zeta = 2$ pour des réseaux 2D (voir Fig.I-5). Il est à noter qu'aucune valeur théorique pour des réseaux 3D n'a été publiée à ce jour.

D'autres études basées sur une approche de type « dynamique moléculaire » de transport électronique [REICHHARDT] ou sur la théorie orthodoxe de l'effet tunnel à un électron [KAPLAN] [NGUYEN] ont donné des résultats similaires pour la valeur de l'exposant ζ . Ces résultats sont regroupés dans le Tableau I-1.

Même si les valeurs retrouvées par Reichhardt et Olson [REICHHARDT] sont proches de celles énoncées par Middleton et Wingreen, leur étude, effectuée sur des réseaux rectangulaires de particules présentant du désordre de charge, a montré que l'éq.(I-5) était

toujours valable mais que ζ dépendait fortement de la géométrie du réseau. En effet, les valeurs reportées dans le tableau 1 ont été calculées avec des réseaux contenant 1x 500 particules dans le cas 1D, et des réseaux carrés contenant jusqu'à 50 x 50 particules dans le cas 2D. Or, pour une assemblée de dimension « intermédiaire », par exemple 5 x 500 particules, $\zeta = 1.45$ est trouvée. Cette forte dépendance suivant la géométrie du système peut expliquer les écarts de valeur trouvées dans les différentes études expérimentales que nous détaillerons plus tard.

Auteurs	Valeur de ζ pour 1D	Valeur de ζ pour 2D
Middleton et Wingreen [MIDDLETON]	1 (analytique)	5/3 (analytique) 2.0 (numérique)
Reichhardt et Olson [REICHHARDT]	1.0 (numérique)	1.94 ± 0.15 (numérique)
Kaplan et collaborateurs [KAPLAN]	1.0 ± 0.1 (numérique)	1.7 ± 0.1 (numérique)
Nguyen et collaborateurs [NGUYEN]	1.1 ± 0.1 (numérique)	

Tableau I-1 : valeurs théoriques de l'exposant ζ pour des réseaux de plots 1D ou 2D

Outre les effets sur ζ , la dimensionnalité et la géométrie du système influent également sur V_{th} . Les études portées sur la variation de la tension seuil en fonction de la taille et de la dimensionnalité du réseau montrent toutes que V_{th} augmente avec la taille du réseau, même si les différents calculs conduisent à des dépendances différentes dans chaque modèle. [MIDDLETON] [KAPLAN] [CORDAN-98] [CORDAN-00] [NGUYEN] [LEROY]

a-2/ rôle du désordre :

Le désordre introduit dans les modèles présentés précédemment [MIDDLETON] [REICHHARDT] [KAPLAN] rend compte d'un désordre inévitable dans des réseaux réels de particules. Malgré la neutralité globale de l'assemblée, il est peu probable que toutes les particules portent exactement le même nombre de charges, notamment à cause de la présence d'impuretés chargées dans le réseau. Cela donne lieu à des réseaux de type « frustré »

électrostatiquement. Les conséquences sont (i) que le courant qui circule à travers un réseau sera différent pour des tensions avoisinant V_{th} suivant que le réseau présente du désordre de charges ou non (voir Fig.I-6), (ii) que la valeur de V_{th} présentera une dispersion autour de sa valeur moyenne. Pour des valeurs $V \gg V_{th}$, le courant n'est plus affecté par le désordre. Ce résultat a été retrouvé pour des réseaux unidimensionnels [NGUYEN].

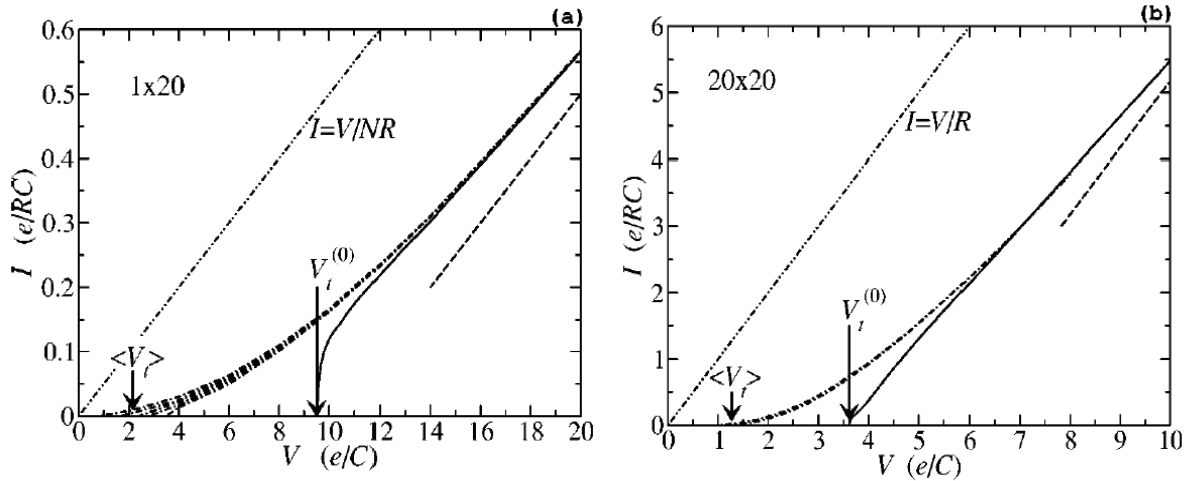


Fig.I-6 : $I(V)$ pour des réseaux sans désordre de charges (trait plein) et avec du désordre de charges (pointillé) (a) pour 1 réseau 1D de 20 particules (b) pour un réseau 2D de 20 x 20 particules (issu de[KAPLAN])

Le second type de désordre pouvant affecter les propriétés de transport électronique dans les réseaux de particules est le désordre de type structural. Leur source peut être une déviation de position de particules dans l'organisation du réseau, une grande dispersion de taille des particules ou des distances entre les particules, des aspérités du substrat etc... Cela conduit alors à des espaces non occupés dans les réseaux. Trivialement, les chemins de conduction et donc, le courant électrique seront affectés par la présence de ces vides (voir Fig.I-7). Les calculs de Reichhardt et Olson montrent alors que la loi décrivant les courbes $I(V)$ dans le régime de blocage de Coulomb pour des réseaux de particules (équ.(I-5), n'est plus valable quand ces réseaux présentent du désordre structural.

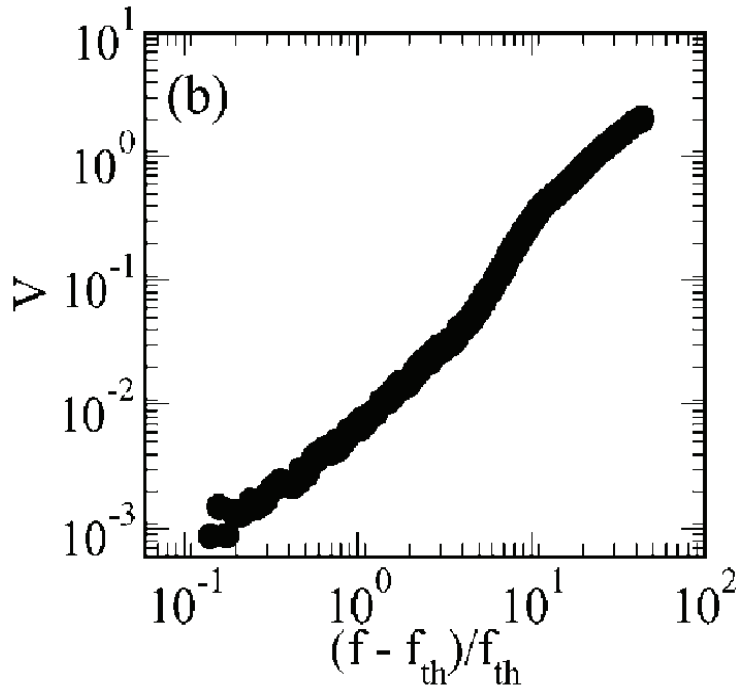


Fig. I-7 : $I(V)$ calculée pour un réseau 2D présentant du désordre structural (issu de [REICHHARDT])

a-3/ effet de la température :

Nous venons de voir que la géométrie, la dimensionnalité et le désordre influençaient grandement les propriétés de transport dans les réseaux de particules, dans le régime de blocage de Coulomb. Par conséquent, les modèles étudiés précédemment sont valables pour des températures respectant la condition donnée par l'éq.(I-2). Nous traitons, dans la partie qui suit, de l'influence de la température sur les grandeurs caractéristiques du blocage de Coulomb dans les réseaux de particules.

a-3/a/ Caractéristiques courant-tension à température finie :

Le blocage de Coulomb devient observable, en dessous d'une température critique T_{CB} . Pour des assemblées 1D, il a été montré que $T_{CB} \sim E_C / 5$ [NGUYEN]. Reichhardt et Olson [REICHHARDT-PRB] ont étudié les effets de la température sur le transport électronique dans des assemblées 2D de 50×50 plots métalliques. Pour des températures inférieures à T_{CB} , leurs simulations montrent un décalage progressif des courbes $I(V)$ vers de plus fortes tensions au fur et à mesure que T est diminuée, jusqu'à atteindre une saturation (voir Fig.I-8 (a)). Les

$I(V)$ mesurées à différentes températures se superposent parfaitement les unes sur les autres en introduisant un shift V_{shift} dépendant de la température, sur l'axe des tensions suivant la simple relation : $V_{shift}(T) = V_{th}(T) - V_{th}(0)$.

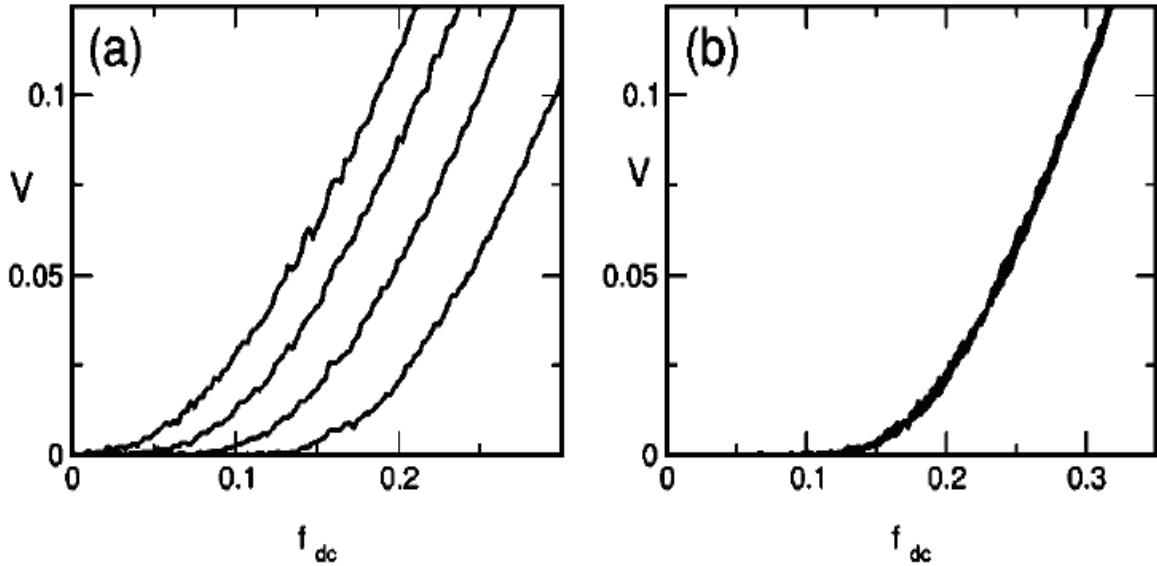


Figure I-8 : (a) $I(V)$ de réseaux 2D à différentes températures (de gauche à droite : $T = 0.95 T_{CB}$ à $T = 0$ K) (b) mêmes $I(V)$ shiftées en abscisses (issu de [REICHHARDT-PRB])

Qualitativement, cela peut s'expliquer par le fait qu'à $T = 0$ K, et à $V > V_{th}$, le courant circule dans les canaux pour lesquels chaque événement tunnel est associé à une chute de l'énergie potentielle de l'électron. Quand la température augmente mais reste inférieure à T_{CB} , l'amplitude moyenne des chutes est abaissée, mais les canaux de conduction sont les mêmes qu'à $T = 0$ K. La tension nécessaire pour faire circuler la même quantité de courant est donc abaissée d'une quantité proportionnelle à $k_B T$. Le décalage des $I(V)$ induit donc une diminution de V_{th} quand T augmente. De plus, puisque les $I(V)$ peuvent être superposées sur une seule courbe, ζ peut être considéré comme indépendant de la température, tant que $T < T_{CB}$. Les études de Nguyen et collaborateurs [NGUYEN] avaient prédit ce résultat pour les réseaux 1D. Les calculs de Reichhardt et Olson sur des réseaux 2D ont confirmé que cette décroissance est effectivement linéaire (voir Fig.I-9). Des études antérieures sur des assemblées 1D et 2D mais contenant un nombre beaucoup plus faible de particules (une dizaine au maximum) ont également mis en évidence cette décroissance [CORDAN-00]. Cependant, ces calculs montrent que la variation de V_{th} n'est pas linéaire avec la température.

On peut alors supposer que le fait que les auteurs aient introduit intentionnellement de la dispersion sur les distances entre les particules, est la cause de cette déviation. De plus, le fait d'étudier des assemblées de très petite taille augmente grandement la dispersion sur la valeur de V_{th} [KAPLAN].

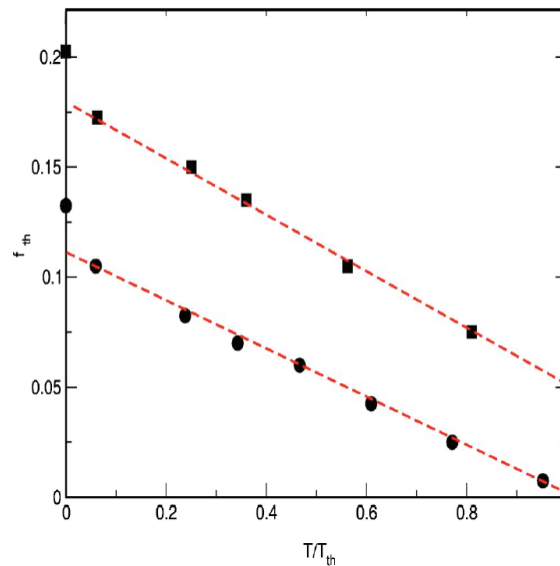


Fig.I-9 : Variation de V_{th} en fonction de la température pour deux réseaux présentant un désordre différent (issu de [REICHHARDT-PRB]).

a-3/b/ caractéristiques $R(T)$:

Nous venons de voir que la diminution de la température a pour effet d'augmenter la tension seuil. Quand $T = 0$ K, aucun courant ne circule pour $V < V_{th}$. À température finie, les fluctuations thermiques, même minimales, permettent quand même à des électrons de circuler. Pour $V < V_{th}$, il est donc possible de mesurer des conductances non nulles [KAPLAN]. Ces mesures de variation de conductance ou de résistance en fonction de la température [$R(T)$] représentent un moyen de caractériser le blocage de Coulomb si l'on applique une tension inférieure à la tension seuil.

Le modèle de Neugebauer et Webb [NEUGEBAUER] basé sur l'étude de réseaux de plots parfaits (sans désordre) aboutit à une expression de la résistance thermiquement activée selon une loi d'Arrhenius : $R(T) = R_0 \exp [(T_0 / T)]$. T_0 représente la température d'activation et est reliée à l'énergie de charge E_C .

Dans une étude plus récente, Muller et collaborateurs [MULLER] se sont intéressés aux caractéristiques $R(T)$ dans des assemblées de nanoparticules entourées de ligands organiques. Une formule générale est déduite :

$$R(T) = R_0 \exp \left[\left(T_0 / T \right)^\alpha \right] \quad \text{éq.(I-6)}$$

Le coefficient α peut prendre deux valeurs différentes : (i) $\alpha = 1$ pour des réseaux ordonnés
(ii) $\alpha = 1/2$ pour des réseaux présentant du désordre (de charges ou structural)

Pour $\alpha = 1$, on retrouve la loi d'Arrhenius proposée par Neugebauer et Webb. Pour $\alpha = 1/2$, la distribution de taille des particules et des distances entre particules introduites pour rendre compte du désordre, permet de comparer les réseaux de nanoparticules à des systèmes granulaires. Dans ce dernier cas, Sheng et collaborateurs [SHENG] ont calculé cette dépendance en $\alpha = 1/2$. L'énergie de charge totale du réseau dans leur modèle est :

$$E_C = e^2 / 2C \text{ avec } C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r [L / (R(L+R))] \quad \text{éq.(I-7) [ABELES adv phys 75]}$$

C représente la capacité totale du réseau, R le rayon moyen des particules, L la distance moyenne entre particules, et ϵ_0 et ϵ_r , respectivement la permittivité du vide et celle de la matrice isolante.

Black et collaborateurs [BLACK] ont conduit un calcul de capacitance prenant également en compte l'espacement entre les particules et la taille de la particule [LAIKTMAN], et trouvent:

$$E_C = e^2 / 2C$$

$$\text{avec } C = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r N R \ln (1 + 2 R / L) \quad \text{éq.(I-8)}$$

N est le nombre de premiers voisins entourant une particule.

Dans les deux modèles, l'énergie de charge dépend fortement de la taille des particules et de la distance qui les sépare. Il est alors trivial qu' E_C présentera une dispersion proportionnelle à la quantité de désordre structural, et donc variera pour des réseaux de dimensions identiques, mais d'organisations différentes. Par contre, les simulations de Muller et collaborateurs ont montré que le désordre de charge n'influencerait que peu cette dispersion [MULLER].

a-4/ Verres de Coulomb :

Les calculs de Middleton et Wingreen [MIDDLETON] ont été réalisés dans le cas de réseaux de particules faiblement couplées. Les auteurs signalent cependant que dans l'autre cas limite, à savoir, le cas de particules fortement corrélées entre elles, des phénomènes inhabituels tels qu'une conduction hystérétique, peuvent apparaître. De plus, nous avons vu que la présence de désordre joue un rôle important dans le transport électronique dans des réseaux de particules. Ce désordre a également pour effet de localiser les fonctions d'onde des électrons, rendant la description des mécanismes de transport dans ces systèmes, comparable à des semiconducteurs faiblement dopés, c'est-à-dire à des réseaux d'électrons fortement localisés.

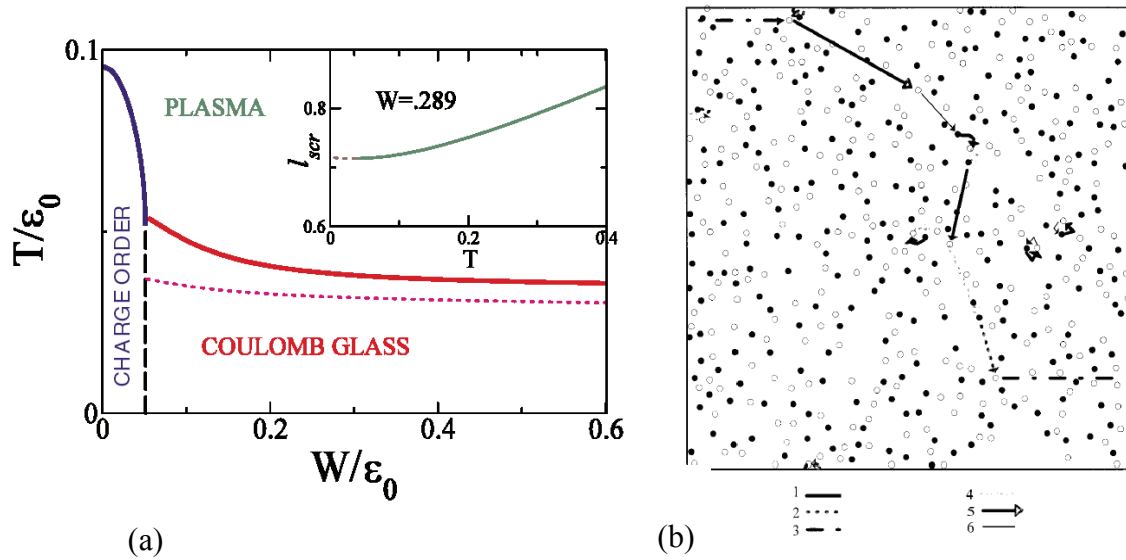


Fig.I-10 : (a) diagramme de phase de réseaux d'électrons fortement localisés en fonction de la température T et du désordre W (issu de [PANKOV]) (b) simulation de chemin de conduction dans un verre de coulomb, les numéros indiquent l'ordre de transition (issu de [PEREZ])

Dans ce dernier cas, les études théoriques ont prédit l'existence d'un état de verre d'électrons pouvant émerger de la compétition entre les interactions coulombiennes et la quantité de désordre (provenant de l'emplacement aléatoire des sites des porteurs ou du désordre de charge), pour des températures très faible devant l'énergie coulombienne [DAVIES-82] [DAVIES-84] [GRANNAN] [WAPPLER] [PANKOV] (voir Fig.I-10 (a)). D'après ces études théoriques, le verre de Coulomb peut être assimilé à un état frustré et métastable du

réseau d'électrons. Sur la Fig.I-10 (a), on remarque que pour une quantité de désordre constante, l'augmentation de la température conduit à la rupture de cet état, pour laisser place à un état de liquide d'électrons. Pour des désordres très faibles, un ordre de charge peut se mettre en place. Les études de Pérez-Garrido et collaborateurs [PEREZ] montrent que dans cet état frustré, la conduction ne se fait pas de site en site, mais induit des chemins et des transitions non triviaux (voir Fig.I-10 (b)). Le manque d'études théoriques sur le sujet provient essentiellement du fait que la description des verres de coulomb nécessite de lourds calculs afin de tenir compte de toutes les corrélations entre électrons. En particulier, les études explicitant la conduction à travers les caractéristiques $I(V)$ n'ont jamais été reportées.

b/ observations expérimentales :

Nous consacrons cette partie aux mesures expérimentales de transport électronique dans des réseaux de nanoparticules. Les études se sont essentiellement focalisées sur le rôle de la dimensionnalité du système et du désordre.

b-1/ caractéristiques $I(V)$:

Parmi les différentes expériences menées sur des réseaux de nanoparticules métalliques (Al, Au) [RIMBERG] [KURDAK] [PARTHASARATHY01] [ANCONA] [PARTHASARATHY04] [FAN] [ELTETO] ou magnétiques (Co, CoPt₃...) [SUN] [BEECHER-JPC] [BEECHER-NL], toutes ont montré des résultats en adéquation avec les travaux théoriques présentés précédemment.

b-1/a/ valeurs expérimentales caractéristiques des $I(V)$:

Dans le régime de blocage de Coulomb et en l'absence de désordre structural, le courant circulant dans un réseau de nanoparticules suit la loi donnée par l'éq.(I-5). Les valeurs tirées des $I(V)$ des différentes études expérimentales sont regroupées dans le Tableau I-2.

Références	Échantillons	Dimensionnalité	ζ
[RIMBERG]	Al	1D	1.36

		2D	1.80
[ELTETO]	Au	Quasi-1D	$1.5 < \zeta < 2.6$
[KURDAK]	Al	2D	2.01 / 1.58
[PARTHASARATHY01]	Au	2D	2.25
[PARTHASARATHY04]	Au	2D	2.27
[ANCONA]	Au	2D/3D (clusters)	$2 < \zeta < 4$
[SUN]	Co	2D/3D	$2.2 < \zeta < 2.7$
[BEECHER-JPC]	CoPt ₃	2D/3D	$2.2 < \zeta < 2.8$
[BEECHER-NL]	CoPt ₃	2D/3D	$2.8 < \zeta < 3.1$
[FAN]	Au	3D	2.7 / 3.0

Tableau I-2 : Valeurs expérimentales de l'exposant ζ pour des réseaux de nanoparticules

Les valeurs expérimentales sont légèrement supérieures aux valeurs théoriques prédites pour les cas 1D et 2D. Il apparaît nettement que ζ augmente avec la dimensionnalité du système, atteignant des valeurs ≥ 3 pour des réseaux ou des clusters 3D.

b-1/b/ Effet du désordre :

Les études menées par Parthasarathy et collaborateurs [PARTHASARATHY01] ont permis de mettre clairement en évidence le rôle du désordre de type structural dans les réseaux de particules (voir Fig.I-11). Dans leur travaux, deux types d'échantillons sont mesurés : des réseaux 2D de différentes dimensions, parfaitement ordonnées (mais présentant intrinsèquement du désordre de charge) et d'autres présentant des lacunes lors de leur dépôt. Les réseaux sont de dimension $N \times M$, avec N variant de 30 à 90 et $M \sim 270$. Les particules d'Au étudiées (de diamètre moyen compris entre 4.5 nm et 6.5 nm) sont entourées de ligands organiques (dodecanethiol) et sont déposées sur des substrats de Si_3N_4 . La distance moyenne entre particules varie entre 1.5 nm et 2.6 nm. Les dépôts classiques en laissant s'évaporer le solvant conduisent aux réseaux présentant des lacunes alors que ceux parfaitement ordonnés sont obtenus avec un dépôt contenant un excès de ligands.

Les caractéristiques $I(V)$ suivent clairement la loi de Middleton et Wingreen dans le cas des réseaux ordonnées. De plus, l'exposant $\zeta = 2.25$ demeure identique quelque soit la taille du réseau. Cette forte reproductibilité peut-être attribuée à la qualité de l'organisation des

particules, d'un dépôt à l'autre. La variation de V_{th} en fonction de la taille du réseau est linéaire, conformément aux prédictions théoriques (voir section 2/a-1/). Cette propriété a été également observée dans d'autres mesures de réseaux de particules. [ANCONA] [PARTHASARATHY04]

Dans le cas des réseaux présentant du désordre structural, les $I(V)$ présentent un point d'inflexion et ne suivent la loi de Middleton et Wingreen que dans une gamme de tension plus réduite, plus précisément pour $V \gg V_{th}$. L'évolution de V_{th} est, dans ce dernier cas, également différente des études théoriques.

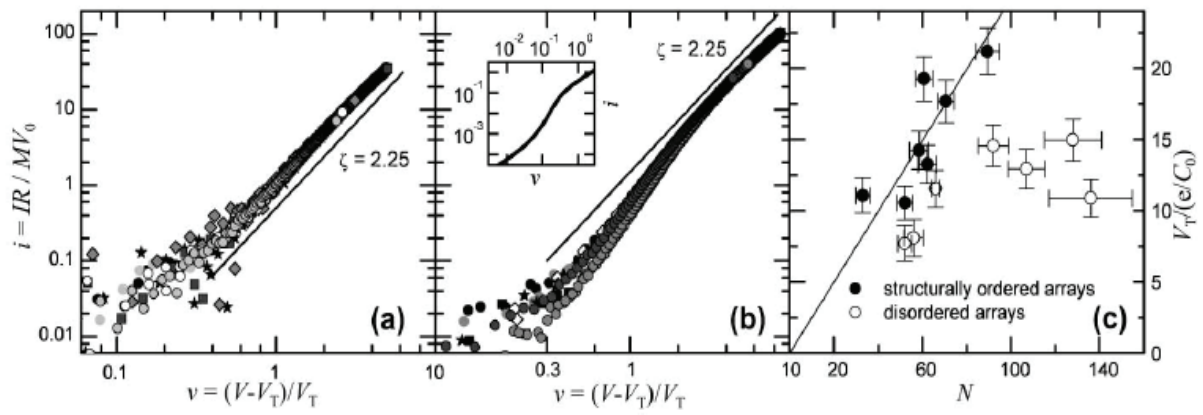


Fig.I-11 : caractéristiques $I(V)$ de réseaux 2D de différentes tailles (a) ne présentant pas de désordre structural (b) avec du désordre structural (présence de vides dans le réseaux). En insert, simulation de $I(V)$ de ces réseaux. (c) variation de V_{th} en fonction de la taille des réseaux avec ou sans désordre (issu de [PARTHASARATHY01])

Ces résultats expérimentaux confirment les simulations faites par Reichhardt et Olson [REICHHARDT], qui montraient l'importance du désordre structural par rapport au désordre de charge, détectable sur les caractéristiques $I(V)$.

b-1/c/ Effet de la température :

La dépendance des $I(V)$ en fonction de la température a été mis en valeur par Parthasarathy et collaborateurs sur des assemblées de nanoparticules d'Au décrites ci-dessus [PARTHASARATHY04]. Ces derniers ont observé, dans le régime de blocage de Coulomb, un scaling des $I(V)$ pour toute température $< T_{CB}$ (voir Fig.I-12). Le caractère indépendant de

l'exposant ζ en fonction de la température est alors confirmé. De plus, V_{th} montre une diminution linéaire quand T augmente.

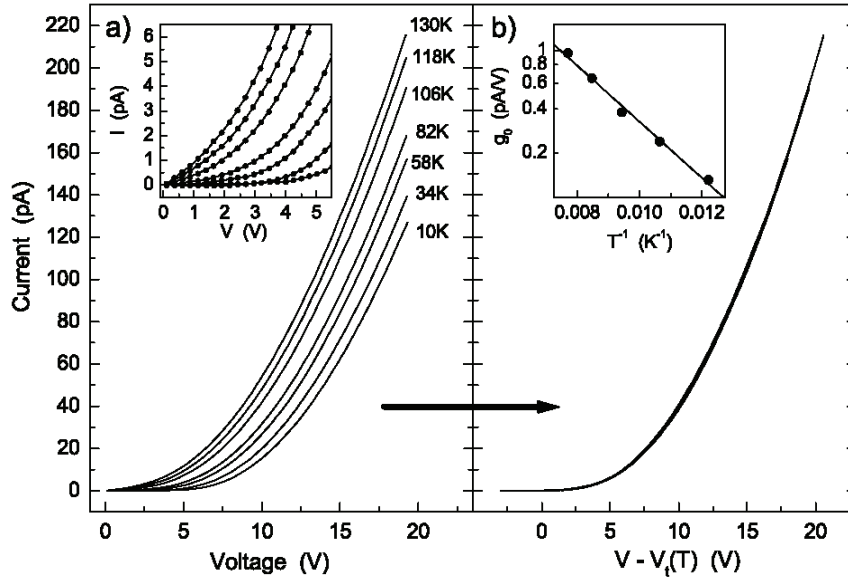


Fig.I-12 : superposition des $I(V)$ en fonction de la température, dans le régime de blocage de Coulomb (issu de [PARTHASARATHY04])

$$\underline{b-2/R(T)} :$$

Nous avons vu que la résistance d'un réseau de particules augmente fortement quand la température diminue suivant la loi donnée par l'éq.(I.6) :

$$R(T) = R_0 \exp [(T_0 / T)^\alpha] \quad \text{éq.(I-6)}$$

Il est pertinent de rappeler que cette expression n'est valable que dans le régime de blocage de Coulomb, pour des tensions avoisinant une tension nulle. Si ces conditions sont respectées, il est possible, à partir des mesures expérimentales, de remonter aux valeurs de α et T_0 . Nous rappelons que α dépend de la quantité de désordre. En particulier, $\alpha = 1/2$ regroupe le cas de réseaux présentant du désordre de charge et/ou du désordre structural et $\alpha = 1$, le cas sans désordre. Étant donné la difficulté que représente la synthèse de nanoparticules monodisperses (distribution de taille $\sigma < 5\%$ [HYEON] permettant l'auto-assemblage spontané de longs réseaux), la majorité des résultats expérimentaux présentent des valeurs $\alpha =$

$\frac{1}{2}$ (de plus, le désordre de charge est toujours présent et difficilement contrôlable). C'est notamment le cas des matériaux granulaires (avec une fraction de clusters métalliques en dessous du seuil de percolation), où la dispersion de taille des particules et des distances inter-particules, intrinsèque à l'élaboration, sont très grandes [FUJIMORI] [MITANI-97] [MITANI-98] [ZHU] [SANKAR] [HOLDENRIED] [ZARE-KOLSARAKI2] [CHAYKA]. Cependant, Peng et collaborateurs [PENG] ont réussi à réduire sensiblement la valeur de σ dans des matériaux granulaires de particules de Co couvertes de CoO et élaborés par PGC (Plasma-Gas-Condensation). Dans ce cas, le caractère monodisperse des particules conduit à une dépendance $R(T) \propto \exp(T/T_0)$, soit $\alpha = 1$ (voir Fig.I-13).

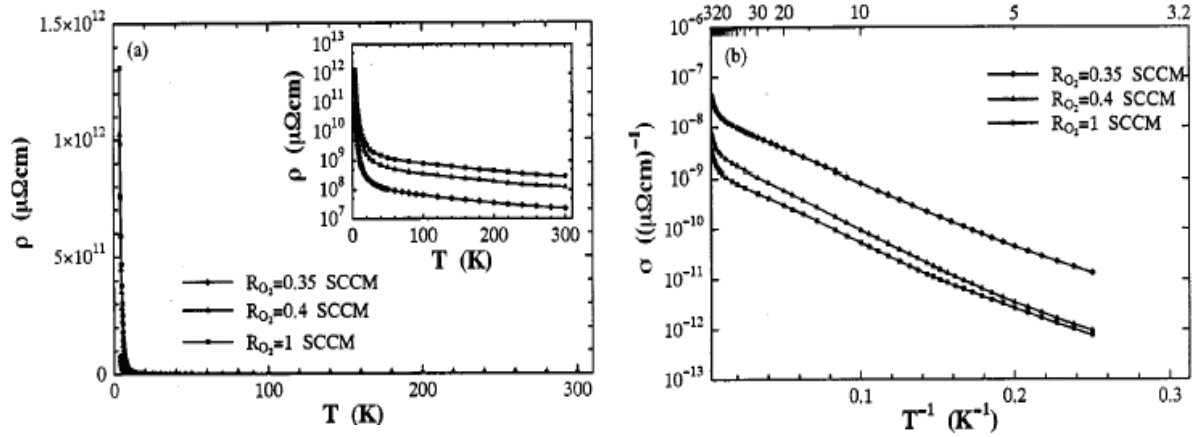


Fig.I-13 : (a) variation de $R(T)$, en insert : $\log R$ en fonction de T (b) tracé de la conductance en fonction de T^{-1} (issu de [PENG])

Dans des réseaux de particules élaborées par voie chimique, quelques expériences retrouvent cette dépendance en $\alpha = 1$, [BLACK] [FAN] [BEECHER-JPC] [BEECHER-NL], confirmant la faible valeur de σ pour leurs particules (même si dans certains cas, le domaine de température permettant d'ajuster la loi universelle est assez restreinte, et la taille des réseaux relativement faible pour limiter les effets du désordre). En particulier, Black et collaborateurs [BLACK] ont montré qu'une déviation à cette loi devenait significative pour des distributions de taille $> 15\%$. Cependant, les mesures de résistance de Zeng et collaborateurs [ZENG] faites sur des particules de Fe_3O_4 , ont mis en évidence que la $R(T)$ pouvait également suivre une loi en $\alpha = \frac{1}{2}$, bien que les particules soient monodisperses. Les auteurs attribuent cet effet à la grande taille du réseau (plus de 10^6 nanoparticules mesurées) qui induit inévitablement une distribution des barrières tunnels (distances entre chaque particule) et un désordre de charge plus important.

Le groupe de Statt [DUNFORD] [ZABET-KHOSOUSI] s'est focalisée sur les variations de conductance de réseaux de particules d'Au en fonction des ligands organiques qui entourent les particules. Leurs premiers travaux, sur le taux de remplissage des nanoparticules afin de déterminer le seuil de percolation des films d'Au formés, rend compte de l'augmentation de la résistance à 300 K du matériau parallèlement à la température d'activation T_0 (tirée pour $\alpha = \frac{1}{2}$) (voir Fig.I-14(a)). Il semblerait que la résistance à 300 K et T_0 augmente quand les films comportent moins de nanoparticules. Cela pourrait être du à une distance entre particules plus grande ou un nombre de voisins moins important, mais ce point n'est pas discuté par les auteurs.

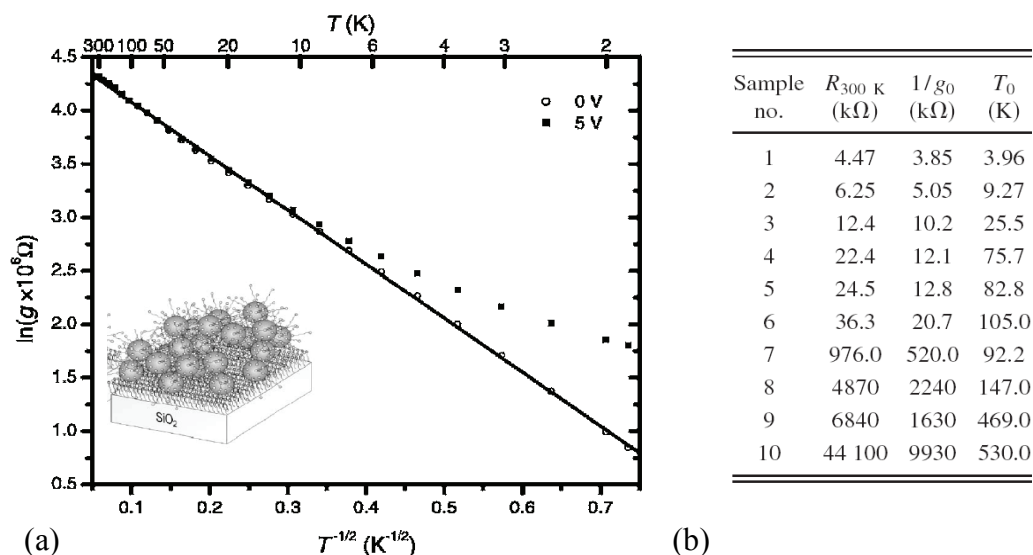


Fig.I-14 : (a) variation de la conductance en fonction de la température, en insert : schéma des films de particules d'Au déposé sur substrat (b) tableau de valeurs déduites des ajustements de la loi universelle des $R(T)$ pour $\alpha = \frac{1}{2}$ (issu de [DUNFORD])

Leurs études suivantes ont porté sur la variation de T_0 en fonction de la taille des chaînes organiques qui entourent ces particules. Les ligands sont des thiols de type C_nS_2 et n varie entre 2 et 10. Pour $n < 5$, les réseaux montrent un comportement métallique. Pour $n > 5$, ils deviennent isolant avec des courbes $R(T)$ typiques présentées précédemment (voir Fig.I-15). Comme prédit théoriquement, l'augmentation de la longueur de la chaîne des ligands, et donc de la barrière isolante, accroît l'énergie de charge.

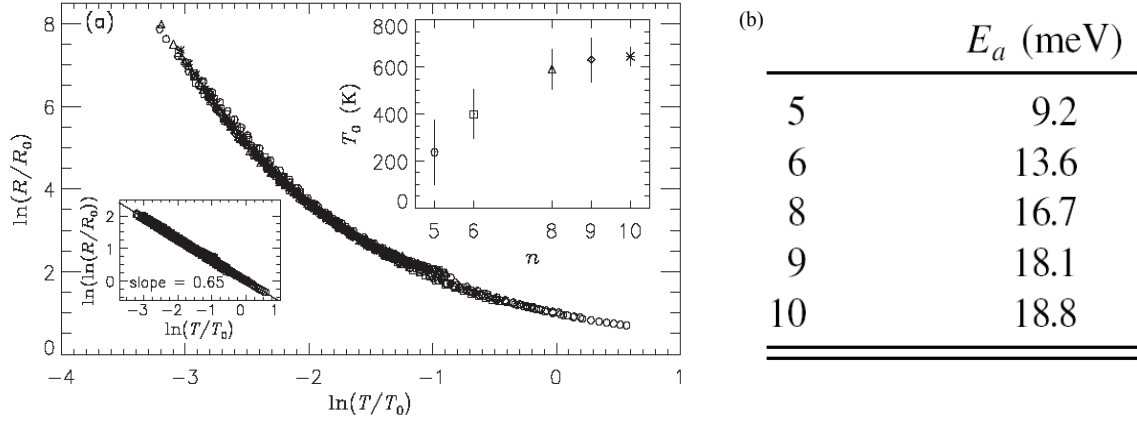


Fig.I-15 : (a) variation de la résistance en fonction de la température pour $n \geq 5$ (b) tableau de valeur de E_C déduites de fit de la loi universelle des $R(T)$ pour $\alpha = 1/2$ (issu de [ZABET-KHOSOUSI])

En somme, ces observations montrent que l'extraction de l'énergie de charge à partir des $R(T)$ nécessite le contrôle et la connaissance de la structure de l'assemblée.

b-3/ Verres de Coulomb :

A ce jour, peu d'études expérimentales ont mis en évidence des phases ou des comportements de type verres de Coulomb. L'identification de ces phénomènes reste encore à ce jour incertaine. Les mises en évidences expérimentales de verres de coulomb sont basées sur l'observation de phénomènes de vieillissement, d'effets de mémoire avec des temps de relaxation très longs. Cependant, ces expériences ont souvent portés sur des semi-conducteurs faiblement dopés [MASSEY], malgré le fait que les réseaux de particules représentent potentiellement des modèles de réseaux d'électrons localisés.

Parmi les quelques résultats expérimentaux, l'observation la plus convaincante de cet état de verre de coulomb, dans des systèmes proches de réseaux de particules, a été effectuée sur des films minces granulaires d'Al par Biejelec et Wu [BIEJELEC]. Cette interprétation a été fondée sur plusieurs observations : leur mesure de $R(T)$ montre à basse température un comportement hystérétique, avec une valeur différente suivant le cycle en température (voir Fig.I-16(a)). Cette différence ΔR a été étudiée en fonction de la température également. Pour une certaine tension seuil, l'hystérésis disparaît (voir Fig.I-16(b)). De plus, les mesures de R en fonction du temps donnent des temps de relaxation très long.

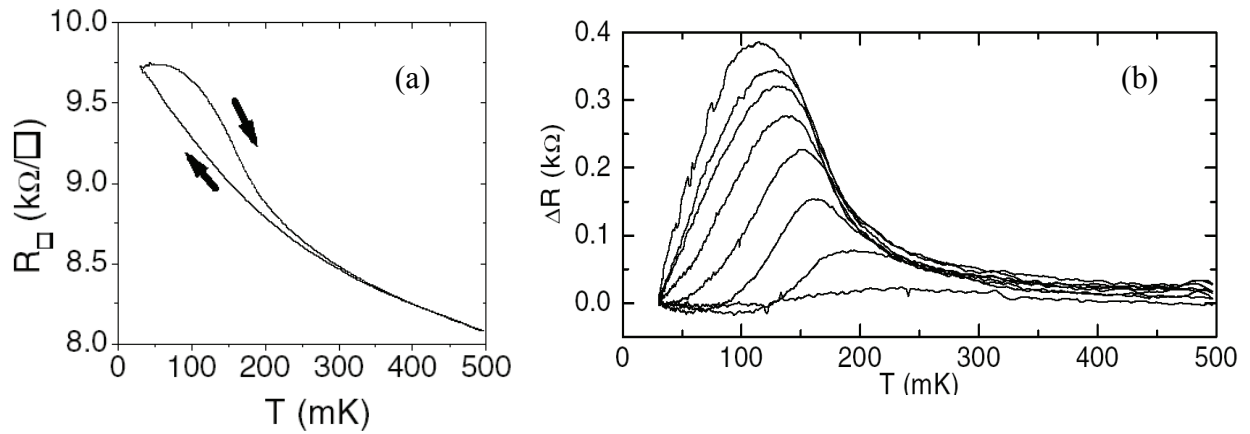


Fig.I-16 : (a) mesure typique de $R(T)$ montrant de l'hystérésis (b) variation de la taille de l'hystérésis en fonction de la tension appliquée : de haut en bas, $V = 0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.98, 1.5, 3.5$ et 10 mV. Un champ magnétique de 52 kG est appliqué perpendiculaire au film (issu de [BIEJELEC])

II. Magnétorésistance :

Nous nous intéressons dans cette partie aux propriétés de transports sous champ magnétique dans des réseaux de nanoparticules, et plus particulièrement, aux propriétés magnétorésistives. Dans un premier temps, nous décrirons les effets de magnétorésistance (MR) tunnel, découverte pour des jonctions tunnels magnétiques. Dans une seconde partie, nous traiterons d'effets magnéto-résistifs propres aux assemblées de nanoparticules.

1/ Magnétorésistance tunnel :

Pour expliquer les mécanismes qui entrent en jeu dans la magnétorésistance tunnel (TMR), nous présentons, en premier lieu, le cas des jonctions tunnels magnétiques.

a/ Jonctions tunnel magnétiques :

a-1/ Polarisation de spin :

Dans un premier temps, il est pertinent de rappeler une notion fondamentale de l'électronique de spin : la polarisation de spin. La Fig.I-17 décrit schématiquement la structure électronique

de métaux de transitions 3d, où les densités d'états au niveau de Fermi pour les électrons de la couche s et d sont notés respectivement $n_{\sigma s}(E_F)$ et $n_{\sigma d}(E_F)$, avec $\sigma = \uparrow, \downarrow$ représentant l'orientation de spin de l'électron.

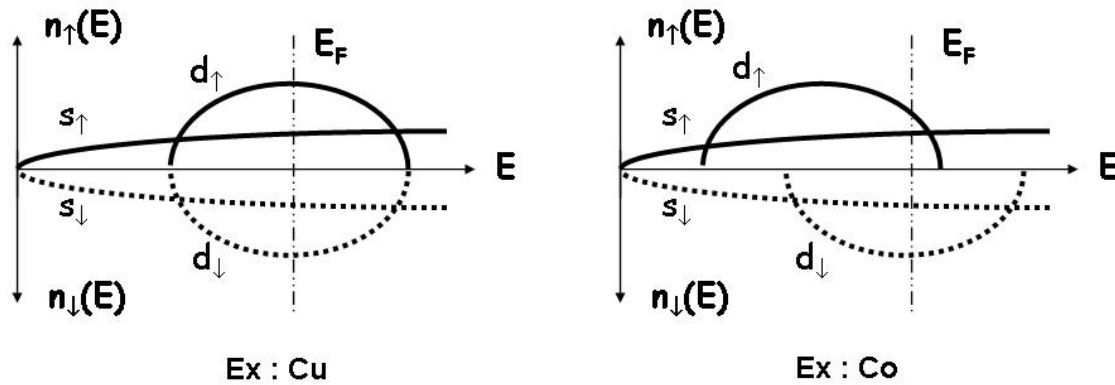


Fig.I-17 : schéma représentatif de bandes d'énergie dans un métal de transition 3d : cas d'un matériau non magnétique et d'un matériau ferromagnétique.

Dans le cas d'un métal de transition non magnétique (par exemple le cuivre), les bandes s et d sont symétriques, c'est-à-dire qu'il y a autant d'électrons up et down dans les couches s et d,. En d'autres termes, $n_{\uparrow s}(E_F) = n_{\downarrow s}(E_F)$ et $n_{\uparrow d}(E_F) = n_{\downarrow d}(E_F)$.

Par contre, dans le cas de métaux de transition ferromagnétiques (comme le cobalt), $n_{\uparrow s}(E_F) = n_{\downarrow s}(E_F)$ mais $n_{\uparrow d}(E_F) \neq n_{\downarrow d}(E_F)$. Il y a donc un type de porteur (up ou down) majoritaire.

On introduit alors la polarisation de spin P :

$$P = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) / (n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) \quad \text{éq.(I-7)}$$

Les valeurs mesurées de P pour le Ni, Co, Fe, $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, et $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ sont respectivement de 31 %, 42 %, 45 %, 45 % et 50 %. [MONSMA]. D'après l'éq.I-7, les matériaux non magnétiques présentent une polarisation de spin nulle, alors que pour les demi-métaux (comme CrO_2 ou $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, par exemple), qui ne possèdent qu'un seul type de porteur au niveau de Fermi, P sera de 100 %. Il est important de noter que les métaux de transitions 3d comme le Co ou le Ni massif présentent, au niveau de Fermi, un nombre de porteurs minoritaires supérieur aux majoritaires ($n_{\uparrow} < n_{\downarrow}$). La polarisation de spin théorique devrait être alors négative.

a-2/ Découverte de la TMR :

Historiquement, c'est en 1975 que les travaux de Jullière [JULLIERE] ont mis en évidence le phénomène de magnétorésistance tunnel. En mesurant la conductivité d'une jonction tunnel magnétique (ferromagnétique/isolant/ferromagnétique) composée d'une couche de Fe et de Co séparées par une couche d'oxyde de Ge (jouant le rôle d'isolant), il démontre, à basse température ($T = 4.2$ K) et pour une faible tension appliquée, que la résistance du système présente une variation relative de 14 % (voir Fig.I-18) sous l'effet d'un champ magnétique.

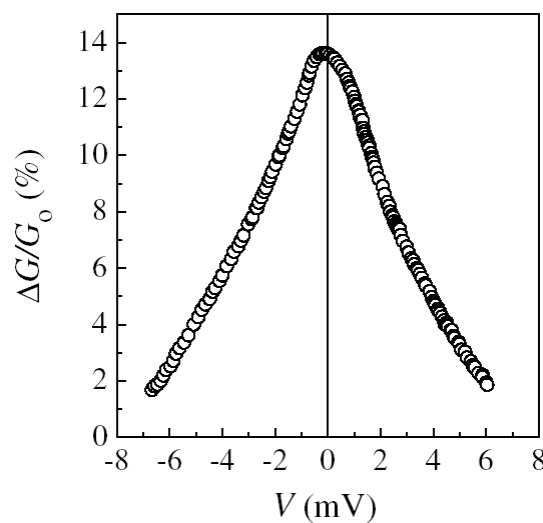


Fig.I-18 : variation de la TMR en fonction de la tension appliquée pour une tricouche Fe/Ge/Co (issu de [JULLIERE])

a-3/ aspects théoriques :

Pour expliquer la variation de la résistance en fonction du champ magnétique appliqué, Jullière interprète ses résultats à l'aide d'un simple modèle reposant sur deux approximations :

- i/ *le spin de l'électron est conservé lorsqu'il franchit la barrière isolante par effet tunnel.* Cela implique alors que la conduction se fait suivant deux canaux indépendants, un pour les spins up et l'autre pour les spins down.

- ii/ *le courant tunnel de chaque orientation de spin (up ou down) est proportionnel au produit de la densité d'état de cette orientation de spin dans l'électrode (couche ferromagnétique) de départ par la densité d'état disponible dans l'électrode d'arrivée.*

Formellement, pour une jonction magnétique de type FM1-I-FM2, où FM1(2) représente un matériau ferromagnétique et I un isolant, il existe deux configurations d'états magnétiques (voir Fig.I-19). Dans la première configuration dite « parallèle », les deux matériaux ferromagnétiques ont leur aimantation dans la même direction, saturés suivant le champ magnétique. D'après l'approximation i/, la densité de courant J est la somme de J_{\uparrow} et J_{\downarrow} , respectivement la densité de courant pour les spins up et down. De plus, d'après la seconde approximation, J dépendra de la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin up et down (respectivement $n_{\uparrow}^i(E_F)$ et $n_{\downarrow}^i(E_F)$, où $i = 1$ ou 2 , représente FM1 ou FM2).

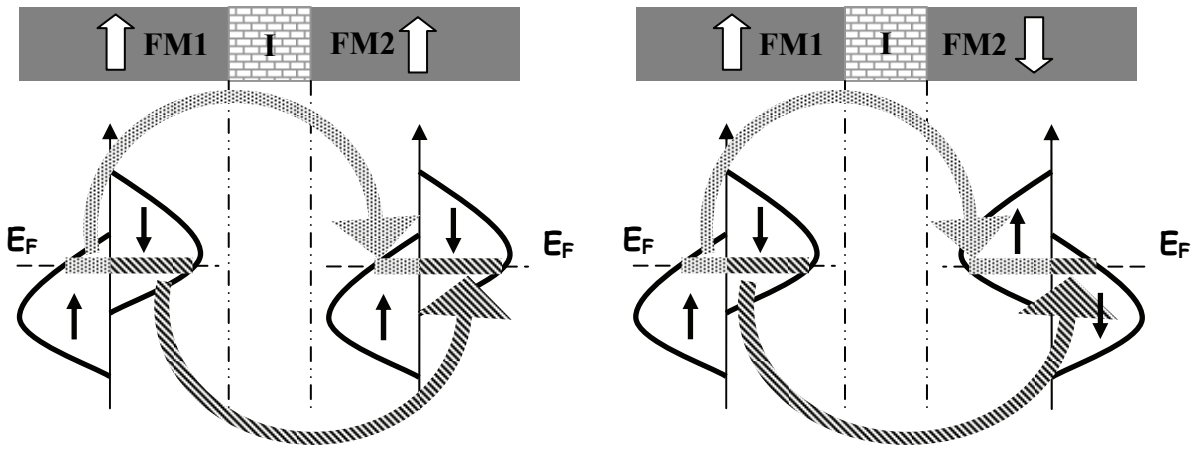


Fig.I-19 : schéma représentatif du mécanisme entrant en jeu dans le processus de TMR.

Par conséquent, J_P , la densité de courant dans l'état parallèle, peut s'exprimer par :

$$J_P \propto n_{\uparrow}^1(E_F) n_{\uparrow}^2(E_F) + n_{\downarrow}^1(E_F) n_{\downarrow}^2(E_F) \quad \text{éq.(I-8)}$$

Dans la configuration dite « anti-parallèle », où les aimantations des couches FM1 et FM2 sont opposées, les densités d'états pour les spins up et down sont inversées, ce qui conduit à une densité de courant J_{AP} :

$$J_{AP} \propto n_{\uparrow}^1(E_F) n_{\downarrow}^2(E_F) + n_{\downarrow}^1(E_F) n_{\uparrow}^2(E_F) \quad \text{éq.(I-9)}$$

Si on définit l'amplitude de la TMR comme la variation de la résistance entre les deux états magnétiques et normalisée par l'état de résistance « parallèle », on obtient :

$$\text{TMR} = (J_P - J_{AP}) / J_{AP} = (R_{AP} - R_P) / R_P \quad \text{éq.(I-10)}$$

En introduisant la polarisation de spin (éq.(I-7)) de chaque électrode magnétique et, à l'aide des éq.(I-8) et (I-9), on aboutit à :

$$\text{TMR} = 2 P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2) \quad \text{éq.(I-11)}$$

où P_1 et P_2 sont respectivement les polarisations de FM1 et FM2.

Cette interprétation proposée par Jullière énonce alors que l'amplitude de la TMR est seulement proportionnelle aux polarisations de spin des électrodes magnétiques. Cependant, la valeur de TMR déduite de son modèle et des mesures de polarisation de spin de Tedrow et Meservy [TEDROW] est deux fois plus importante que la valeur expérimentale. Jullière attribua cet écart à un processus de spin-flip entre les deux couches magnétiques. Il est aussi à noter que les dépendances en tension (voir Fig.I-17) et en température de la TMR ne sont pas décrites dans le modèle de Jullière.

En 1989, Slonczewski [SLONCZEWSKI] propose un modèle décrivant le transport tunnel dépendant du spin. Dans son modèle, il étend la résolution de l'équation de Schrödinger dans une barrière tunnel non magnétique, au cas d'une jonction magnétique. Les électrons sont considérés « **libres** » (modèle de bandes paraboliques) et leurs fonctions d'onde sont calculées pour chaque orientation de spin. À $T = 0$ et dans la limite de barrières épaisses (les électrons qui franchissent la barrière tunnel par effet tunnel ont une incidence normale), il démontre que la conductivité G de la jonction est une fonction de l'angle θ formé par les aimantations des deux couches ferromagnétiques :

$$G \propto 1 + P_{\text{eff}} \cos \theta \quad \text{éq.(I-12)}$$

On retrouve alors la définition de la TMR de l'éq.(I-11) pour $\theta = 0$ ou π dans l'état parallèle ou anti-parallèle, mais en considérant une polarisation effective P_{eff} à la place de la polarisation de spin P de l'électrode:

$$P_{\text{eff}} = P (\kappa^2 - n_{\uparrow} n_{\downarrow}) / (\kappa^2 + n_{\uparrow} n_{\downarrow}) \quad \text{éq.(I-13)}$$

$$\kappa = [(8\pi^2 m / h^2) (U - E_F)]^{1/2}$$

m est la masse de l'électron, h la constante de Planck et U le potentiel créée par la barrière tunnel. Ce résultat important indique que, contrairement au modèle de Jullière, la TMR ne dépend pas seulement de P mais aussi de la hauteur de barrière. Ces calculs ont été étendus aux cas de barrières fines par MacLaren et collaborateurs [MACLAREN], et corroborent le fait que la polarisation de spin et la TMR ne dépendent pas seulement des propriétés intrinsèques des ferromagnétiques utilisés, mais aussi de la nature de la barrière (hauteur et épaisseur dans ce dernier cas).

D'autres propriétés de la TMR ont été prédites à partir du modèle d'électrons libres. Notamment, des oscillations de la conductance et de la TMR ont été calculées par Vedyayev et collaborateurs [VEDYAYEV-97] quand une couche paramagnétique est insérée entre le ferromagnétique et l'isolant. Quand la couche insérée est ferromagnétique (double jonction tunnel), une augmentation de l'amplitude de la TMR a été également prédite [ZHANG-LI]. Cependant, même si elle permet de reproduire les propriétés de la TMR, comme la dépendance en tension [MONTAIGNE], l'approximation des bandes paraboliques ne permet qu'une approche qualitative pour décrire le transport dépendant en spin. De plus, elle n'explique pas le fait que les polarisations de spin aient une valeur positive.

Une approche consistant à introduire des schémas de bande plus complexes et plus réalistes, et la nature de la barrière (effets d'interfaces entre les ferromagnétiques et la barrière isolante, et variation du profil du potentiel à l'intérieur de la barrière), s'avère nécessaire pour obtenir une description quantitative de la TMR dans les jonctions tunnel. Les modèles prenant en compte tous ces paramètres ont notamment permis de mettre en évidence:

- la forte dépendance de la polarisation de spin suivant la liaison chimique à l'interface de la barrière [OLEINIK], qui démontre alors qu'une inversion de signe dans la polarisation de spin, et donc de la TMR, est possible
- les oscillations de TMR en fonction de l'épaisseur d'une couche non magnétique insérée entre la couche ferromagnétique et l'isolant [MATHON-99]
- la variation de la TMR en fonction de l'orientation cristalline des couches ferromagnétiques [MATHON-97]

Il est à noter que les modèles précédents ne prennent pas en compte les effets de la température. Shang et collaborateurs [SHANG] ont proposé un modèle phénoménologique dans lequel ils démontrent que la TMR diminue quand la température augmente. Dans leur modèle, cette diminution de la TMR est due aux excitations d'ondes de spins, et tout comme

l'aimantation des électrodes, la polarisation de spin P suit une loi de Bloch tel que $P(T) \propto (1 - \alpha T^{3/2})$. D'autres hypothèses ont été formulées pour expliquer la perte de TMR en augmentant la température. Parmi elles, le mécanisme de spin-flip causée par des impuretés magnétiques, la diffusion inélastique (électron-phonon) en présence d'états localisés dans la barrière [VEDYAYEV-01] ou à l'interface électrode/barrière [ZHANG-LEVY].

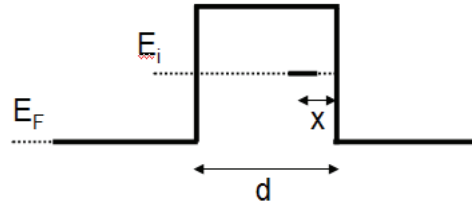


Fig.I-20 : schéma de barrière contenant une impureté d'énergie E_i . La tension appliquée est nulle

Intéressons nous au cas où la barrière isolante contient des impuretés. Celles-ci peuvent former des états localisés dans la barrière (voir Fig.I-20). Ces configurations sont notamment très fréquentes dans le cas de systèmes fabriquées par des méthodes chimiques où les barrières isolantes sont organiques. Tsymbal et collaborateurs [TSYMBAL] ont montré qu'un mécanisme de transport tunnel via ces états localisés était possible. Dans leur modèle, la conductance d'un tel système en fonction de l'énergie E peut s'écrire sous la forme :

$$G(E) \propto \Gamma_1 \Gamma_2 / (E - E_i)^2 + (\Gamma_1 + \Gamma_2)^2$$

E_i représente l'énergie de l'état localisé, Γ_i le taux de transmission d'un électron allant de l'impureté vers l'électrode de gauche ($i = 1$) et de droite ($i = 2$). Γ_1 est alors supposé proportionnel à la densité d'état de l'électrode de gauche n_1 et Γ_2 à celle de droite n_2 tel que :

$$\Gamma_1 \propto n_1 \exp[-2\kappa x]$$

$$\Gamma_2 \propto n_2 \exp[-2\kappa(d - x)]$$

avec x la position de l'impureté à l'intérieur de la barrière d'épaisseur d . À la résonance, pour $E = E_i$, on obtient alors $G \propto n_1 / n_2$ pour $x < d/2$ et $G \propto n_2 / n_1$ pour $x > d/2$. En définissant la TMR par $\text{TMR} = (G_P - G_{AP}) / (G_P + G_{AP}) = P_1 P_2$ [MAEKAWA], on aboutit finalement à :

$$\text{TMR} \propto -P_1 P_2$$

Il est donc en théorie possible d'obtenir une inversion de signe de la polarisation de spin (et donc de la TMR) par un mécanisme de tunnel résonant via une impureté.

a-4/ Observations expérimentales de la TMR:

Après la découverte de Jullière en 1975, Maekawa et Gäfvert [MAEKAWA] reportent en 1982, 2 % de TMR à 2 K, sur des jonctions tunnels de type Ni/NiO/Co. Le cycle de variation de la résistance R de la jonction tunnel en fonction du champ magnétique appliqué $\mu_0 H$ [$R(H)$] présente un caractère hystérétique. Les auteurs corrélient alors cet effet à la courbe d'aimantation du système. Ils confirment donc l'observation faite par Jullière, à savoir la variation de R suivant l'état magnétique des couches ferromagnétiques. En 1995, Miyazaki et collaborateurs [MIYAZAKI], et Moodera et collaborateurs [MOODERA], ont réussi à mesurer des TMR > 10 % à température ambiante, respectivement sur des systèmes de Fe/Al₂O₃/Fe et CoFe/Al₂O₃/Co (voir Fig.I-21).

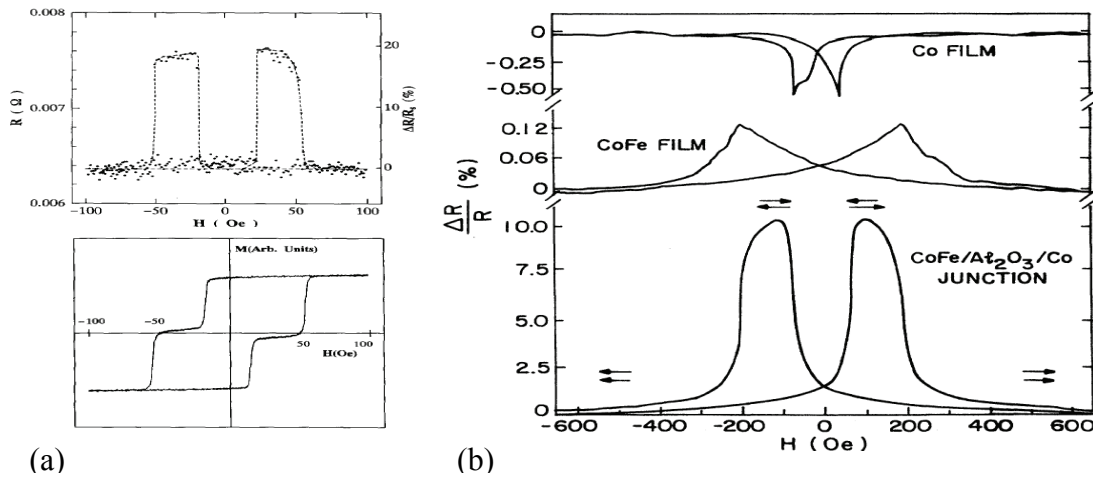


Fig.I-21 : (a) cycle de $R(H)$ mesuré à température ambiante sur une jonction de Fe/Al₂O₃/Fe corrélée avec le cycle d'aimantation (issu de [MIYAZAKI])
(b) cycle de $R(H)$ mesuré à température ambiante sur (de bas en haut): un film

Les deux expériences permettent de mettre en évidence le mécanisme donnant lieu à la forme hystérétique des courbes de TMR comme l'avaient suggéré Maekawa et Gäfvert. En effet, dans le cas de la jonction tunnel CoFe/Al₂O₃/Co (voir Fig.I-21(b)), les mesures magnétiques montrent deux champs coercitifs (H_C) différents pour chaque matériaux ($H_{C1} \neq H_{C2}$). En supposant $H_{C1} < H_{C2}$, on a alors deux états de résistivité, avec un état plus résistif (état anti-parallèle) pour un champ appliqué compris entre H_{C1} et H_{C2} , et un état parallèle pour un

champ supérieur à H_{C2} (état parallèle). En somme, l'obtention de la TMR repose sur l'existence de cet état anti-parallèle, et donc sur le choix de matériaux permettant cet état, autrement dit avec deux champs coercitifs différents.

Depuis le bond effectué par ces deux équipes, la forte potentialité dont dispose la TMR pour les applications a engendré de nombreuses expériences, notamment afin d'améliorer son amplitude. Les résultats obtenus ont alors confirmé les nombreux facteurs contrôlant le mécanisme de la TMR, notamment sur le choix du matériau magnétique (métaux 3d, demi-métaux, orientation cristallographique de l'électrode) et le choix de la barrière (interface, rugosité, cristallographie).

Ainsi, l'utilisation de métaux de transitions 3d ferromagnétiques (Fe, Co, Ni [PLATT] ou de leurs alliages [ZANG-WHITE]) ont confirmé le transport dépendant en spin dans des jonctions tunnel, mais aussi le fait que la polarisation de spin limitait la valeur de la TMR. Pour palier au facteur discriminant que représente la polarisation de spin, de nombreux travaux ont été orientés vers les matériaux demi-métallique comme les alliages de Heusler (NiMnSb [RISTOIU]), les oxydes de métaux (CrO_2 [WEI] ou les manganites (LSMO) [PARK-98]. Dans ce dernier cas, Bowen et collaborateurs [BOWEN] ont mesuré, pour des jonctions de type $\text{LaSrMnO} / \text{SrTiO}_3 / \text{LaSrMnO}$, de grandes valeurs de TMR ($\sim 1800\%$), donnant lieu à une polarisation de spin de plus de 95 %.

Nous pouvons citer pour terminer, les mesures de Tsymbal et collaborateurs [TSYMBAL] sur des jonctions tunnel $\text{Ni} / \text{NiO} / \text{Co}$ qui ont mis en évidence le mécanisme de tunnel résonant via des impuretés localisées. En mesurant un grand nombre de ces jonctions, les auteurs ont observé de la TMR positive et négative (voir Fig.I-22(a)). Pour des jonctions présentant des amplitudes relativement faibles, la variation de la TMR en fonction de la tension appliquée V montre un changement de signe (voir Fig.I-22(b)).

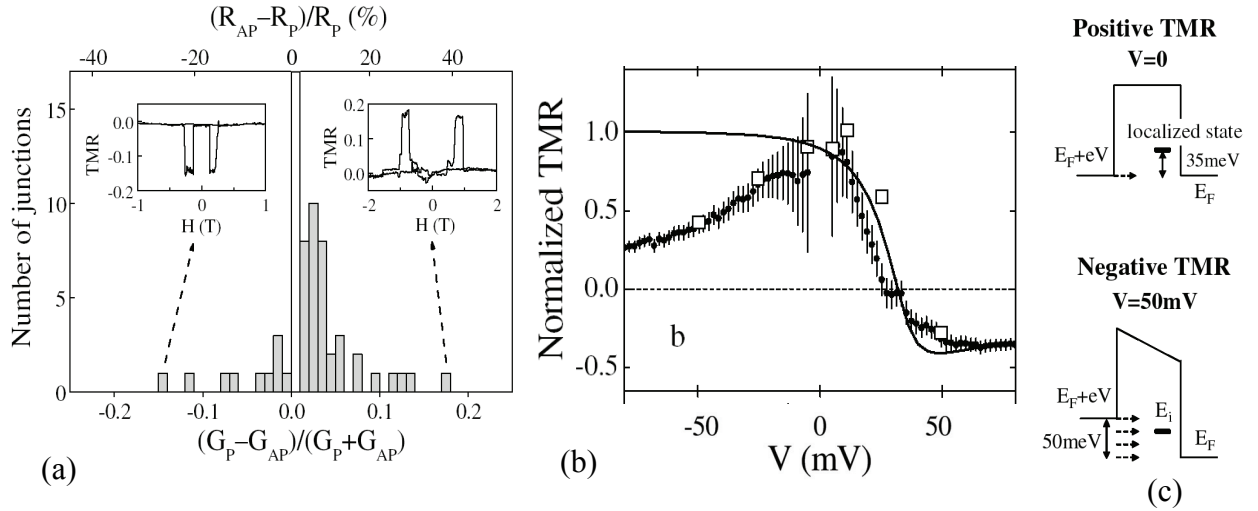


Fig.I-22 : (a) Histogramme de TMR obtenu sur des jonctions Ni / NiO / Co (b) $TMR(V)$ pour une jonction présentant une TMR faible (trait plein : théorie de tunnel résonant, cercles : $TMR(V)$ déduite des $I(V)$, carrés : mesures de $R(H)$) (c) schéma de barrière pour (b) (issu de [TSYMBAL])

b/ Magnétorésistance tunnel dans des assemblées de nanoparticules :

En analogie avec les jonctions tunnels (films ou couches magnétiques), la TMR peut être étudiée dans des réseaux de nanoparticules magnétiques incluses dans des matrices isolantes (matériaux granulaires) ou liées par des ligands organiques (généralement isolants). Ces réseaux de particules présentent un intérêt car ils peuvent allier d'une part, les propriétés magnétorésistives des jonctions tunnel, mais aussi les propriétés liées au blocage de Coulomb. Avant de détailler l'étude sur la TMR de réseaux de particules, nous rappelons d'abord que le moment magnétique d'une nanoparticule monodomaine peut être soit superparamagnétique (le macrospin se renverse suivant les fluctuations thermiques), soit bloqué (macrospin fixe) [NEEL]. La valeur caractéristique décrivant la transition de l'état superparamagnétique à l'état bloqué est la température de blocage T_B . Pour une particule unique, T_B est donnée par :

$$T_B \sim K_{eff} V / (25 \text{ k}_B)$$

K_{eff} représente la constante effective d'anisotropie (somme de la composante d'anisotropie magnétocristalline et d'anisotropie de forme et de surface) et V le volume de la particule. Cependant, pour des assemblées de particules, le couplage d'échange entre les particules et les

interactions dipolaires peuvent induire une augmentation de T_B [KECHRAKOS-02][JENSEN].

b-1/ Aspects théoriques:

b-1/a/ propriétés de la TMR dans les réseaux de particules magnétiques :

Les grandeurs fondamentales gouvernant les réseaux de nanoparticules magnétiques sont E_C , l'énergie de charge qui dépendra alors de la taille de la particule et de la température (voir section I-1/a) et E_M , l'énergie magnétique du système qui dépendra, elle, de l'état magnétique du système, et donc du champ magnétique appliqué (corrélation ou couplage magnétique des particules). Les différents modèles théoriques existants rendent compte de la compétition qui existe entre ces deux grandeurs.

Nous présenterons cependant le modèle qui nous semble le plus pertinent, à savoir celui proposé par Inoue et Maekawa [INOUE]. En se basant sur la théorie de la TMR dans les jonctions tunnel (voir section II-1/a-3) [JULLIERE] et du transport électronique dans les matériaux granulaires proposé par Helman et collaborateurs, [HELMAN] les auteurs démontrent que (i) la grandeur E_M est négligeable devant E_C (ii) l'origine de la TMR dans les matériaux granulaires magnétiques vient principalement de la polarisation de spin du matériau. De plus, la dépendance angulaire (entre les moments magnétiques des grains) du coefficient de transmission tunnel est introduite. La conductance totale de l'assemblée est alors donnée par :

$$G \propto (1 + m^2 P^2) \exp [-2 (2 \kappa s E_C / k_B T)^{1/2}] \quad \text{éq.(I-14)}$$

Avec s représentant la distance entre particules.

Soit
$$TMR \propto m^2 P^2 / (1 + m^2 P^2) \quad \text{éq.(I-15)}$$

La dépendance de la TMR en température et au champ magnétique est implicitement induite par l'aimantation relative m et la polarisation de spin P . De plus, les cycles $R(H)$ dans les matériaux granulaires doivent alors présenter une dépendance en m^2 . La valeur de m dépend évidemment de l'état magnétique du système (bloqué/ferromagnétique ou superparamagnétique). Les propriétés de TMR sont alors reliées au degré de couplage présent

dans l'assemblée de particules, puisqu'elles dépendent de l'état magnétique (m) du système. Cette étude a été réalisée par Kechrakos et Trohidou [KECHRAKOS-05]. Leurs calculs, basés sur un algorithme Monte-Carlo, ont permis de décrire les propriétés de magnéto-transport à température finie dans des assemblées de nanoparticules. Les particules sont considérées comme étant sphériques, de taille identique, et monodomaines (voir Fig.I-23 (a)). Elles ont un axe de facile aimantation orienté aléatoirement dans l'espace. L'expression de la conductivité est celle utilisée par Inoue et Maekawa [INOUE]. Les Fig.I-23 (b) et (c) montrent les demi-cycles d'aimantations ($M(H)$) et $R(H)$ obtenues par minimisation d'énergie, respectivement pour T inférieur et supérieur à T_B . Le résultat majeur de ces simulations est l'apparition d'un pic sur la $R(H)$ (maximum de résistance) quand les particules sont ferromagnétiquement couplées. Ce pic coïncide avec le champ coercitif H_C des cycles $M(H)$, où le désordre magnétique est maximal. Quand le couplage dipolaire augmente, le champ coercitif diminue [KECHRAKOS-02], induisant un décalage sur la $M(H)$, par rapport aux cas de particules faiblement couplées. Comme le montre la Fig.I-23 (c), le pic de résistance maximale suit également ce décalage. Il est alors possible, en théorie, de remonter à la configuration magnétique du système en sondant ses propriétés magnétorésistives. Il est à noter que ces simulations ont été réalisées pour un champ magnétique appliqué suivant l'axe x du repère. Les simulations numériques opérées pour un angle variant dans le plan du réseau ont peu d'incidence sur les propriétés de la TMR alors que le rajout d'une composante hors plan, lui, peut aboutir à des valeurs de champs produisant le pic de TMR différentes de H_C , notamment pour des particules moyennement couplées.

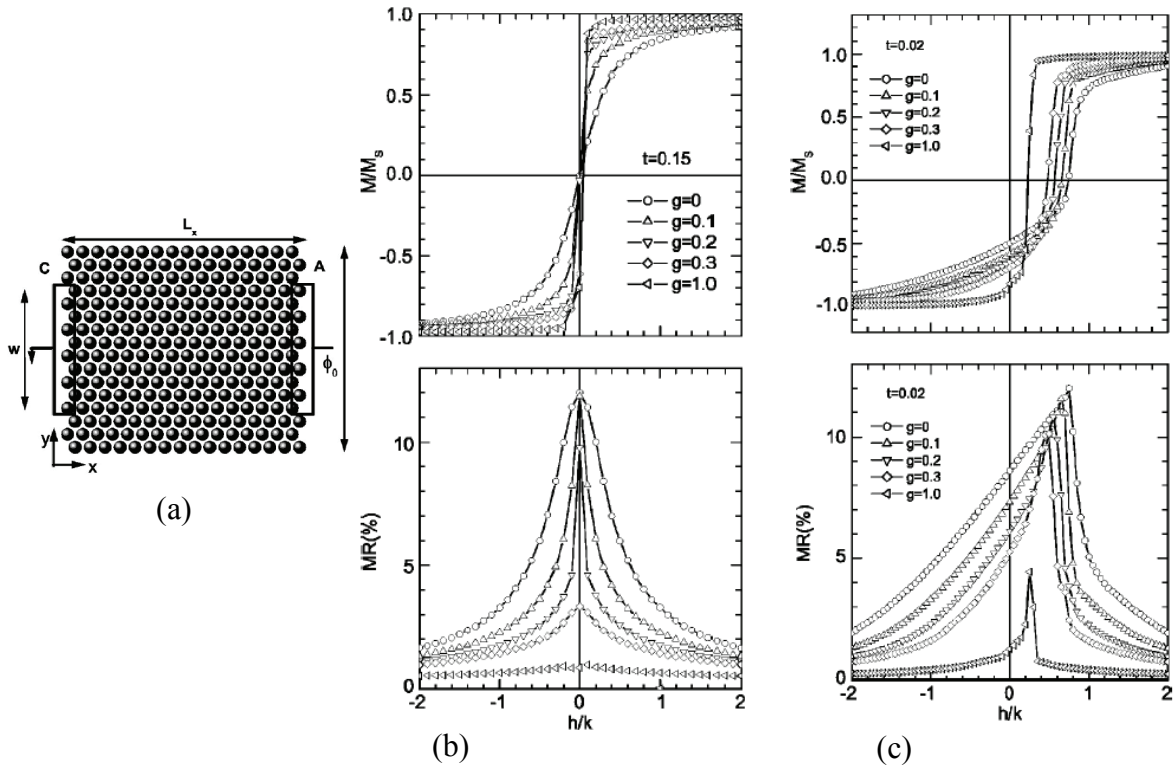


Fig.I-23 : (a) schéma représentatif du réseau de particules étudié (b) simulations numériques de demi-cycle de $R(H)$ et $M(H)$ pour $T > T_B$ suivant différents degrés de couplage (c) idem pour $T < T_B$ (issu de [KECHRAKOS2]). g représente le couplage dipolaire.

$b-1/b/$ cotunneling dans les réseaux de particules :

Il est important de noter que les modèles présentés précédemment ne tiennent pas compte explicitement de la distribution de taille présente dans des réseaux de particules réels, surtout pour les matériaux granulaires. Mitani et collaborateurs [MITANI-98] ont pris en compte la possibilité de conduire un courant à travers des granules de tailles différentes. Le transfert d'une charge entre deux grosses particules peut être envisageable, même à basse température, via des petites particules (voir Fig.I-24 (a)). D'un point de vue formel, la modélisation de ce processus, appelé « higher order tunneling », nécessite de considérer que les grosses particules, de taille $n < d$ et d'énergie de charge $< E_C > / n$, sont séparées de n particules de taille $< d$ et d'énergie de charge $< E_C >$ (voir Fig.I-24 (b)). Dans ce cas, le coefficient de transmission tunnel total est le produit des conductances entre chaque grain moyenné sur l'angle $\theta_{i,i+1}$ formé par les moments magnétiques des grains i et $i+1$:

$$< \prod \exp(-2\kappa s') (1 + P^2 \cos \theta_{i,i+1}) >$$

s' représente la distance entre deux grosses particules, soit $s' = 2 \langle s \rangle / (n + 1)$, si $\langle s \rangle$ est la distance moyenne entre 2 particules de taille moyenne $\langle d \rangle$. Puisqu'il existe n petits grains entre les deux gros grains, i varie entre 0 et n . Ce coefficient de transmission peut être approximé au premier ordre par :

$$[\exp(-2\kappa s') (1 + m^2 P^2)]^{n+1}$$

avec

$$\langle \cos \theta_{i, i+1} \rangle = m^2$$

La conductance totale de l'assemblée est alors la somme sur n du produit de la transmission totale par la contribution de l'énergie de charge :

$$G \propto \sum [\exp(-2\kappa s') (1 + m^2 P^2)]^{n+1} \exp(-\langle E_C \rangle / 2nk_B T) g_n(T) \quad \text{éq.(I-16)}$$

$g_n(T)$ est une fonction $\propto (\pi k_B T)^{2n}$ qui rend compte du nombre d'électrons disponible dans un intervalle d'énergie de πT autour du niveau de Fermi [AVERIN]. Pour la suite, les approximations possibles sont faites d'abord sur $g_n(T)$ qui dépend peu de la température par rapport au terme $\exp(-\langle E_C \rangle / 2nk_B T)$, puis sur la fonction $[\exp(-2\kappa s')]^{n+1} \exp(-\langle E_C \rangle / 2nk_B T)$ qui présente un pic important en $n = n'$:

$$n' = [\langle E_C \rangle / (8\kappa \langle s \rangle k_B T)]^{1/2} \quad \text{éq.I-17}$$

Dans le régime de blocage de Coulomb ($k_B T \ll E_C$), n' devient très grand, ce qui permet de remplacer la somme discrète dans l'expression de G , par une intégrale. On aboutit finalement à :

$$G \propto (1 + m^2 P^2)^{n'+1} \exp - [8\kappa s' \langle E_C \rangle / (k_B T)]^{1/2} \quad \text{éq.I-18}$$

Et

$$\text{TMR} = 1 - (1 + m^2 P^2)^{-(n'+1)} \quad \text{éq.I-19}$$

Pour des polarisations de spin P faible, un développement limité conduit à une dépendance de la TMR en fonction de la température plus explicite :

$$\text{TMR} \sim m^2 P^2 [1 + [8\kappa s' k_B T / \langle E_C \rangle]^{-1/2}]$$

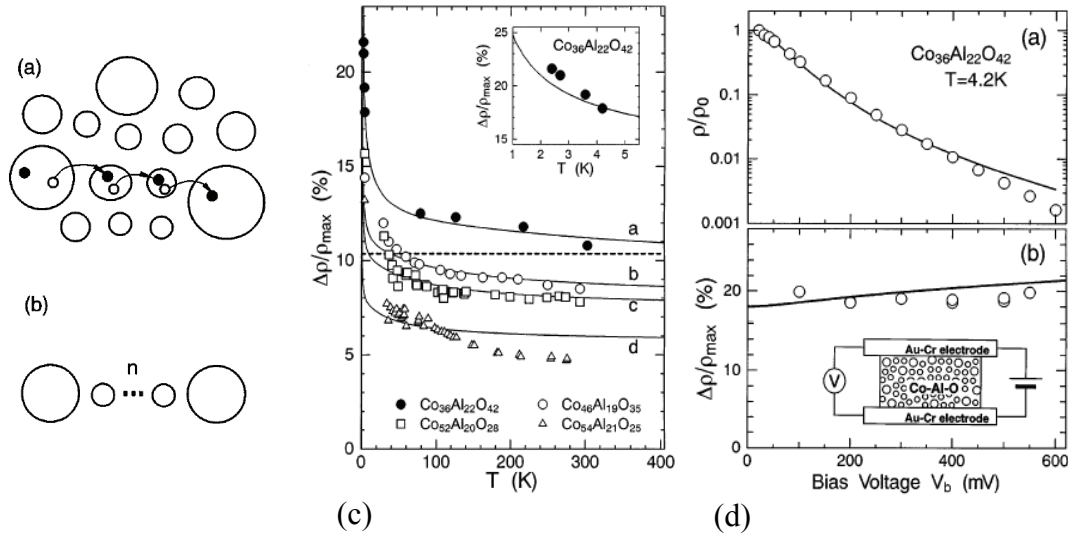


Fig.I-24 : (a) schéma représentatif du mécanisme de cotunneling dans des réseaux de particules (b) modélisation du mécanisme de cotunneling (c) variation de la TMR en fonction de la température dans le modèle de cotunneling (trait plein) (d) variation de la TMR en fonction de la tension appliquée dans le modèle de cotunneling (trait plein). Les symboles représentent les données expérimentales

La théorie de Mitani et collaborateurs prédit donc une augmentation de la TMR quand T diminue. Elle relie explicitement cette augmentation au blocage de Coulomb, via le mécanisme de cotunneling. Cette hypothèse a été confirmée par les calculs de Ju et Li [JU], qui rajoutent que la décroissance de la TMR à haute température provient aussi de la décroissance de la polarisation de spin $P(T)$. Comme dans le cas des jonctions tunnel [SHANG], $P(T)$ suivrait dans ce cas, une variation similaire à $m(T)$ d'après la loi de Bloch.

Pour déterminer la variation de la TMR en fonction de la tension appliquée V , Mitani et collaborateurs reprennent l'éq.I-16 dans laquelle ils remplacent la fonction $g_n(T)$ par un terme dépendant de la tension ΔV appliquée entre deux grosses particules. ΔV est alors égal à $2nV/N$, où N représente le nombre total de granules suivant un chemin de conduction. Reprenant les mêmes démarches de calcul que pour la dépendance en température, la conductance totale G_V fonction de la tension est donnée par :

$$G_V = G [1 + (2eV / (N\pi k_B T))^2]^{n'}$$

avec G donné par l'éq.I-18. La TMR est alors la même que pour l'éq.I-18, puisque le calcul du ratio de la TMR élimine le terme $[1 + (2eV / (N\pi k_B T))^2]^{n'}$. La TMR (V) varie donc en fonction de $n' \propto < E_C > / T^{1/2}$ (eq.I-17). Implicitement, la TMR varie suivant l'énergie de

charge entre deux grosses granules qui va diminuer d'une quantité $eV / (n+1)$. Ces calculs étant développés dans le cas où les grosses granules sont peu nombreuses, cette énergie de charge sera réduite d'environ eV / N . Comme les réseaux granulaires contiennent un très grand nombre de particules, la dépendance de la TMR en fonction de V est faible (voir Fig.I-24 (d)) comparé à celle dans les jonctions tunnel (voir section II-1/a/).

b-2/ Observations expérimentales:

Différents systèmes ont permis d'observer de la TMR dans des réseaux de particules notamment dans les assemblées composées de métaux de transitions 3d (Fe [HAYAKAWA] [FURUBAYASHI] [HONDA] [ZHU], Co [FUJIMORI] [MITANI-97] [MITANI-98-JMMM] [MITANI-98] [PENG] [SANKAR] [HOLDENRIED] [BLACK] [ZARE-KOLSARAKI1] [ZARE-KOLSARAKI2] [HATTINK] [VARALDA], ou Ni [GITTLEMAN]), de matériaux polycristallins [PARK], de joints de grains [CHEN] ou de demi-métaux [CR02]. Pour les réseaux de particules piégées dans une matrice isolante, quand la fraction volumique de particules est inférieure au seuil de percolation (ce qui permet d'éviter un comportement de type « métallique »), la barrière isolante la plus utilisée fut l'alumine [ZHU-WANG] [FUJIMORI] [MITANI-97] [MITANI-98-JMMM] [MITANI-98], même si d'autres matrices tel que le HfO [HAYAKAWA], MgF₂ [FURUBAYASHI], SiO₂ [HONDA] [SANKAR], Xe, Kr [HOLDENRIED], CO [ZARE-KOLSARAKI1], ZrO₂ [HATTINK], TiO₂ [VARALDA], ont montré la possibilité de les utiliser comme barrières tunnel pour du transport électronique dépendant en spin. D'autres systèmes comme des nanoparticules de type cœur-coquille (Co-CoO) [PENG], ou entourées de barrières organiques, tel que des chaînes carbonées courtes (CH₄ ou C₂H₄) [ZARE-KOLSARAKI2] ou longues (acide oléique) [BLACK] ont permis des mesures de TMR.

Comme dans les travaux de Mitani et collaborateurs [MITANI-97], toutes ces expériences ont mis en évidence la corrélation entre la dépendance angulaire de deux nanoparticules voisines et la conductivité du matériau. Il résulte alors des caractéristiques $R(H)$ hystérétiques dont le pic de résistance maximale coïncide avec le champ coercitif de l'aimantation globale des particules (pour une température inférieure à la température de blocage) ou non-hystérétiques (dans l'état superparamagnétique, car il n'existe pas dans ce cas de champ coercitif) (voir Fig.I-25). De plus, les cycles $R(H)$ ont été bien décrits par la théorie d'Inoue et Maekawa [INOUE] (variation en m^2) soit directement [MITANI-

97][SANKAR][FURUBAYASHI], soit en introduisant une distribution de taille de particules [HATTINK][HONDA][ZHU].

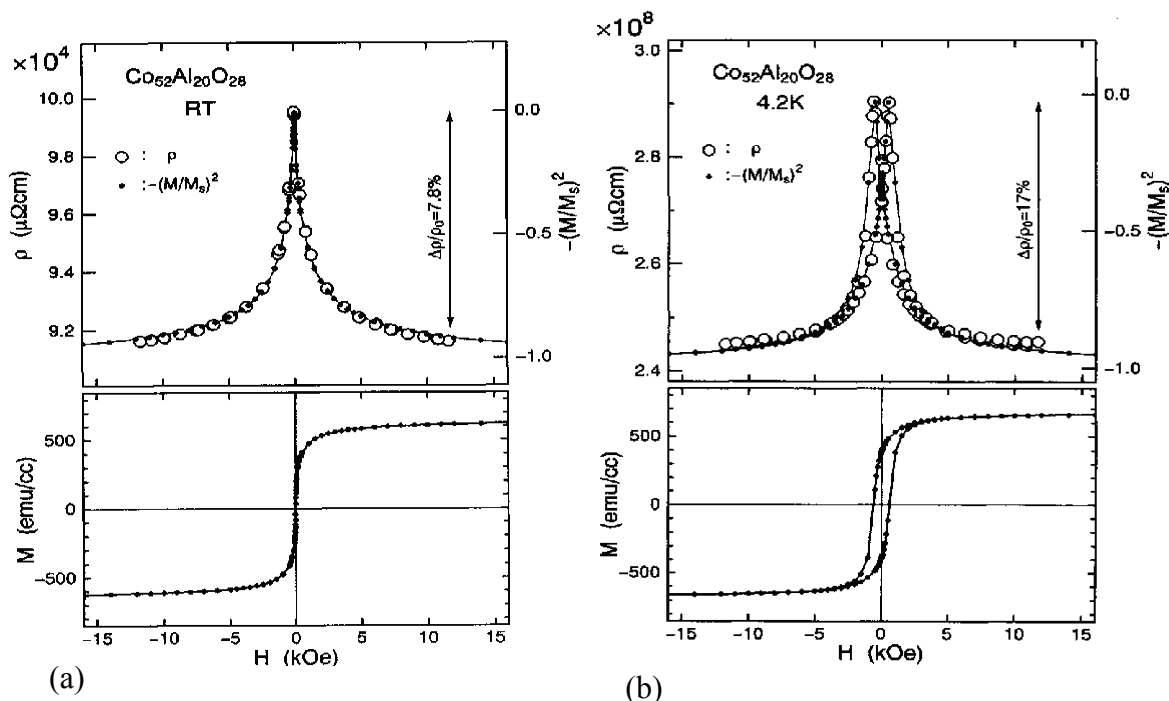


Fig.I-25 : cycle $R(H)$ et $M(H)$ de CoAl_2O_3 (a) à température ambiante (état superparamagnétique) (b) à 4.2 K (état ferromagnétique) (issu de [MITANI])

Ces systèmes présentent une forte décroissance de la TMR avec la température, comparée au cas de jonctions tunnel. Pour une grande majorité des réseaux mesurés, la TMR (T) semble plutôt suivre le modèle proposé par Mitani et collaborateurs dans le cadre du mécanisme de cotunneling [MITANI-98] [PENG] [HATTINK] [ZHU] (voir Fig.I-24(c)). De même, la variation de la TMR en fonction de la tension appliquée est beaucoup moins prononcée (comparée à la variation en fonction de la température) dans les réseaux de particules que dans les jonctions tunnel (diminution de 50 % de la TMR à tension nulle pour quelques centaines de mV [MOODERA]). Elle dépend comme nous l'avons vu dans la section précédente, essentiellement du nombre N de particules présentes dans un chemin de conduction. Pour diminuer de 50 % la TMR, on trouve des tensions à appliquer allant de quelques centaines de mV, [BLACK], à 40 V [PENG] pour des réseaux où $N \sim 10$.

Des systèmes composés d'une seule couche de granules piégés entre des électrodes ferromagnétiques ont également permis d'observer des effets de magnétorésistance [SCHELP]. Dans ce cas, comme pour le co-tunneling, des effets du blocage de Coulomb sur la TMR ont été démontré et les études théoriques sur ce type de système ont même prédit des oscillations de la TMR en fonction de la tension [BARNAS].

2/ Magnétorésistance à fort champ :

Outre la TMR similaire au cas de jonctions tunnel, les réseaux de nanoparticules peuvent montrer d'autres effets magnétorésistifs. Dans le mécanisme de TMR classique (voir section II-1/), la résistance maximale du matériau est atteinte au champ coercitif du cycle d'hystérésis. Quand le champ magnétique appliqué est progressivement augmenté jusqu'à la valeur de l'aimantation à saturation, la résistance elle aussi devient constante et prend sa valeur minimale. Cependant, dans certains cas, la résistance ne sature pas pour des champs appliqués supérieurs au champ de saturation. Nous nous référerons pour la suite à des effets à fort champ pour parler de ce mécanisme.

a/ Aspects théoriques :

La réduction de taille induite par des particules nanométriques (augmentation du ratio surface/volume) engendre des effets de surface propres aux nanoparticules. En particulier, la compétition entre l'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie de surface peut induire pour des petites particules, un désordre de spin (canting) à la surface des particules. Cette hypothèse a été étudiée dans un premier temps par Holdenried et collaborateurs [HOLDENRIED], dans un modèle simple où le spin désaligné peut prendre deux orientations possibles (parallèle ou anti-parallèle au coeur ferromagnétique). Les auteurs définissent alors la variation de la TMR en fonction de la température par :

$$TMR(T) = [1 - 4f(1-f)] TMR(0) / [1 - 4f(1-f) TMR(0)]$$

où $TMR(0) = P^2 / (1 + P^2)$ est la valeur de TMR prédite par Inoue et Maekawa. f est une fonction dépendant de la température qui représente la quantité de spins désordonnés tel que :

$$f = A \exp(-E / k_B T) / [1 + A \exp(-E / k_B T)]$$

A est le pourcentage de spins désordonnés à la surface du cluster qui dépend implicitement de la taille du cluster (comme énoncé plus haut) et E l'énergie nécessaire pour désaligner un spin.

Quand la température augmente, f , et donc le désordre de spin à la surface, augmente également. Il est cependant nécessaire de remarquer que dans ce modèle, la TMR ne peut, conformément au modèle d'Inoue et Maekawa, excéder 50 %. Il ne représente donc qu'une explication alternative au modèle proposé par Mitani et collaborateurs [MITANI-98] à la variation de la TMR en fonction de la température.

Par ailleurs, Huang et collaborateurs [HUANG] ont proposé un autre modèle reliant le désordre de spin à la surface des particules et leurs propriétés de transport. Leur simulation numérique est basée sur un algorithme Monte Carlo dans lequel les nanoparticules, piégées dans une matrice isolante, sont composées d'un cœur et d'une coquille (voir Fig.I-26 (d)). La coquille représente les spins désordonnés à la surface et possède un caractère isolant. Dans leur modèle, les interactions dipolaires, l'anisotropie et l'énergie Zeeman sont considérées. Les configurations d'équilibre obtenues par les simulations montrent que pour des températures inférieures à la température de Curie, le cœur de la nanoparticule a un caractère ferromagnétique (voir Fig.I-26 (a)). Cependant en augmentant la température, la configuration des spins devient plus complexe, avec la mise en place de désordre de spins à la surface des particules (voir Fig.I-26 (b) et (c)). Ils supposent qu'une contribution importante à la résistance du réseau est due aux spins désordonnés, et expriment ainsi la résistance totale R de l'assemblée comme le produit de trois contributions :

$$R = R_S \cdot R_C \cdot R_M$$

avec $R_S = (p - \langle \cos \theta \rangle)$, $R_C = \exp(E_C/2k_B T)$ et $R_M = \exp X_M$, où $X_M \propto (U - \langle \mathbf{S}_{Si} \cdot \mathbf{S}_{Sj} \rangle + \langle \mathbf{S}_{Ci} \cdot \mathbf{S}_{Cj} \rangle)^{1/2}$ et U est un terme décrivant l'énergie potentielle à la surface. $\langle \mathbf{S}_{Ci} \cdot \mathbf{S}_{Cj} \rangle$ et $\langle \mathbf{S}_{Si} \cdot \mathbf{S}_{Sj} \rangle$ représentent respectivement les couplages des spins dans le cœur et à la surface des nanoparticules.

R_S rend compte de la résistance due à l'effet tunnel dépendant en spin entre les particules (orientation relative des moments magnétiques), R_C du blocage de Coulomb (et de la barrière isolante non magnétique) et R_M des corrélations magnétiques entre les spins de cœur et de la coquille. Le couplage entre ces spins crée une barrière *tunnel* effective qu'il est possible d'abaisser sous l'effet d'un champ magnétique. Dans ce modèle de cœur-coquille, la magnétorésistance est essentiellement due à ce couplage. Les spins désordonnés s'alignent alors suivant les spins de cœur sous l'effet d'un champ magnétique. Contrairement au modèle de Holdenried et collaborateurs [HOLDENRIED], le modèle de Huang et collaborateurs prédit de larges amplitudes pouvant excéder les 50 % théoriques dans des réseaux de

particules. Cependant, dans les deux modèles, il est à noter qu'aucune dépendance de la magnétorésistance en fonction de la tension appliquée n'est évoquée.

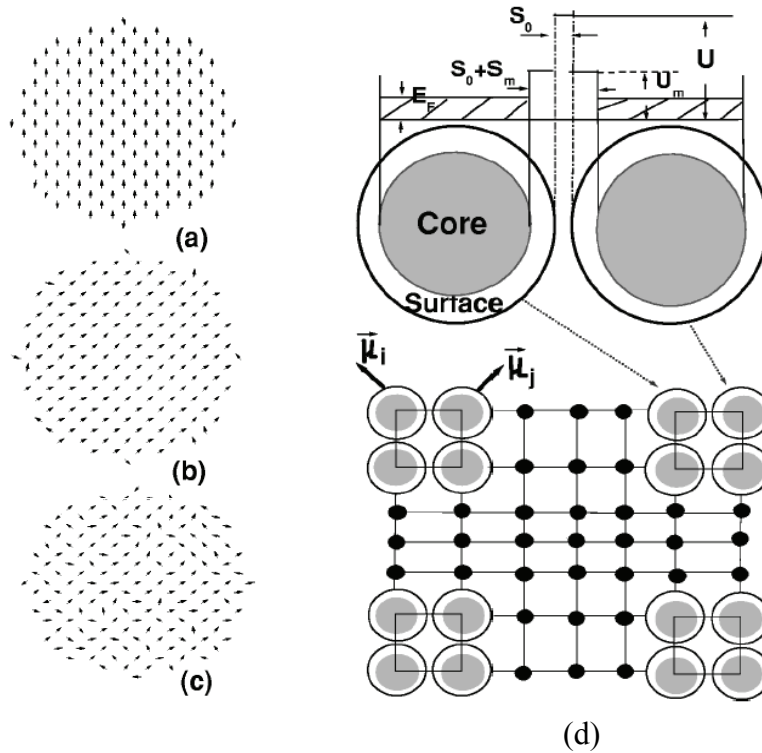


Fig.I-26 : simulations numériques de configurations de spin à (a) $T = 0.01$ K (b) $T = 0.31$ K (c) $T = 4.21$ K (d) schéma représentatif du modèle de désordre de spin à la surface (issu de [HUANG])

b/ Observations expérimentales :

Des effets magnétorésistifs à fort champ ont été observés dans des assemblées de particules [HOLDENRIED] [SAVINI] [WANG] [ZENG], des matériaux granulaires [CHAYKA] [HATTINK] et des matériaux polycristallins [CHEN] [PARK] [SARMA]. On peut distinguer alors deux catégories de réseaux : ceux composées de particules à base d'oxydes (réseaux de nanoparticules et polycristallins) et les matériaux granulaires à base de métaux de transition 3d (Co).

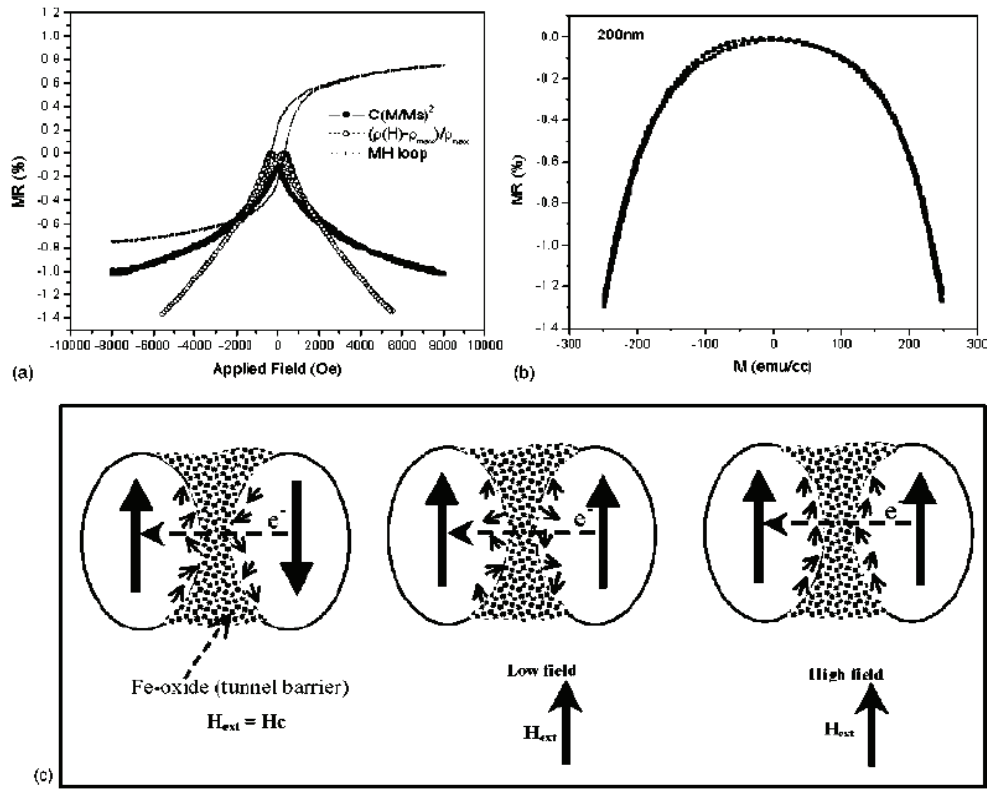


Fig.I-27 : (a) cycles $R(H)$ (cercles blancs) et $M(H)$ (trait plein) superposés au tracé en m^2 à température ambiante (cercles pleins) (b) variation de la résistance en fonction de l'aimantation à température ambiante (c) schéma représentatif du mécanisme de MR à fort champ (issu de [PARK])

Dans le premier cas, les effets à fort champ sont essentiellement attribués à un désordre de spin à la surface des particules. Park et collaborateurs [PARK] ont mesuré la MR de films polycristallins formés de grains de Fe_3O_4 (avec différente taille allant de 17 nm à 200 nm selon l'élaboration) entourés d'oxyde de Fe amorphe. Les mesures de $R(T)$, typique de transport tunnel entre les grains métalliques ($R \propto \exp(T^{-1/2})$) montrent que ces joints de grains jouent le rôle de barrière de tunnel. La mesure de $R(H)$ quant à elle, révèle une TMR « classique » avec un cycle hystérétique reflétant la courbe d'hystérésis de l'aimantation (voir Fig.I-27(a)). Cependant, dans le cas d'une TMR classique, la dépendance de la $R(H)$ en fonction de m doit être quadratique. Or, dans leur cas, cette théorie n'est pas vérifiée (voir Fig.I-27(b)). Les auteurs proposent alors une interprétation basée sur du désordre de spin à la surface des grains (voir Fig.I-27(c)). À bas champ, la TMR est due au renversement des moments magnétiques du cœur des grains. À fort champ, une fois que ces moments magnétiques sont saturées, ce sont les spins désordonnés qui tendent à s'aligner suivant le champ magnétique.

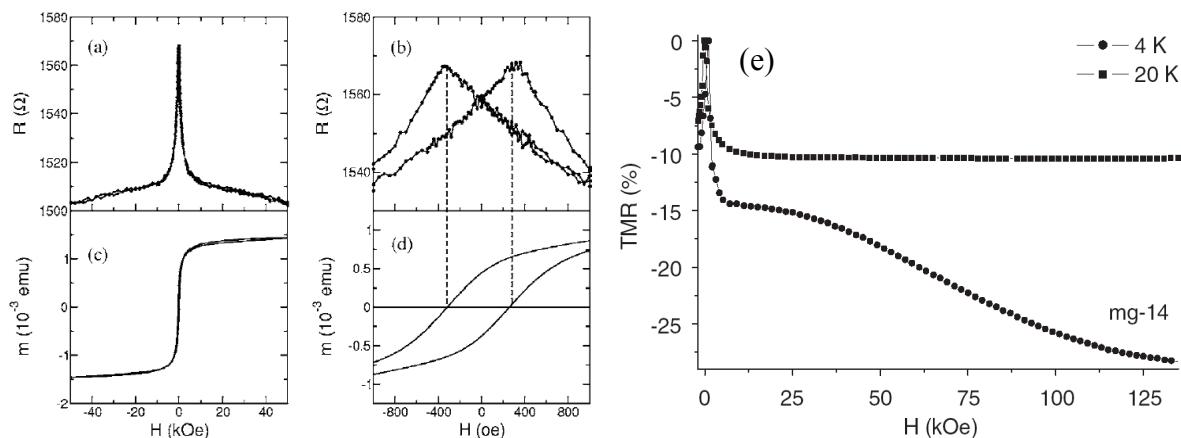


Fig.I-28 : mesure à $T = 10$ K de réseau de Co-ZrO₂ (a) $R(H)$. Une faible composante à fort champ engendre une non saturation de la résistance (b) zoom de la $R(H)$ (TMR classique) (c) cycle $M(H)$ (d) zoom à bas champ de la $M(H)$ (issus de Réf.[HATTINK]) (e) cycle de $R(H)$ de réseau de Co-Al-O à $T = 20$ K et 4 K (issu de [CHAYKA])

Quand les réseaux de particules qui présentent des effets à fort champ sont des matériaux granulaires de clusters de métaux de transitions 3d piégés dans des matrices isolantes, l'origine des effets à fort champ est plutôt attribuée à la contribution magnétique d'impuretés présentes dans la matrice isolante. Les granules sont bien protégées par la matrice isolante et les cycles d'hystérésis ne révèlent pas la présence d'oxydation dans les particules (shift des $M(H)$ dans ce cas là) (voir Fig.I-28(d)). Chayka et collaborateurs [CHAYKA] se sont particulièrement intéressés aux effets à fort champ de matériaux de type Co-Al-O. Pour une température de 20 K, ils ont observé une TMR classique, avec une saturation de la magnétorésistance pour un champ appliqué ~ 1 T (voir Fig.I-28(e)). À $T = 4$ K, la résistance de l'échantillon ne montre pas de saturation même pour un champ appliqué de 13 T. Ces effets proviendraient, d'après les auteurs de la contribution d'impuretés paramagnétiques. L'aimantation de ces dernières étant décrites par une fonction de Langevin dépendant du ratio H/T , leurs contributions ne seraient significatives qu'à basse température et à fort champ.

c/ magnétorésistance de systèmes composés de barrières organiques :

Nous terminons ce chapitre par une présentation non exhaustive de phénomènes magnétorésistifs liés à des électrodes (pouvant être des jonctions ou des nanoparticules) séparées par des molécules organiques. Le transport électronique à travers ces espèces est

fortement influencé par la taille et la conformation de la molécule, aussi bien que par le gap créé par ses niveaux HOMO et LUMO (plus haut niveau d'orbitale moléculaire occupée et plus bas niveau inoccupée). Bien que les valeurs de ces gaps semblent relativement élevés (typiquement de l'ordre de \sim eV pour des thiols [SALOMON]) les molécules organiques ont montré qu'elles pouvaient être utilisées comme barrières tunnel dans le transport électronique. De plus, des expériences ont également démontré l'apparition de phénomènes relatifs au blocage de Coulomb [OVCHENKOV] dans ces systèmes, ainsi que la possibilité de conserver le spin lors du processus tunnel [OUYANG] [PETTA].

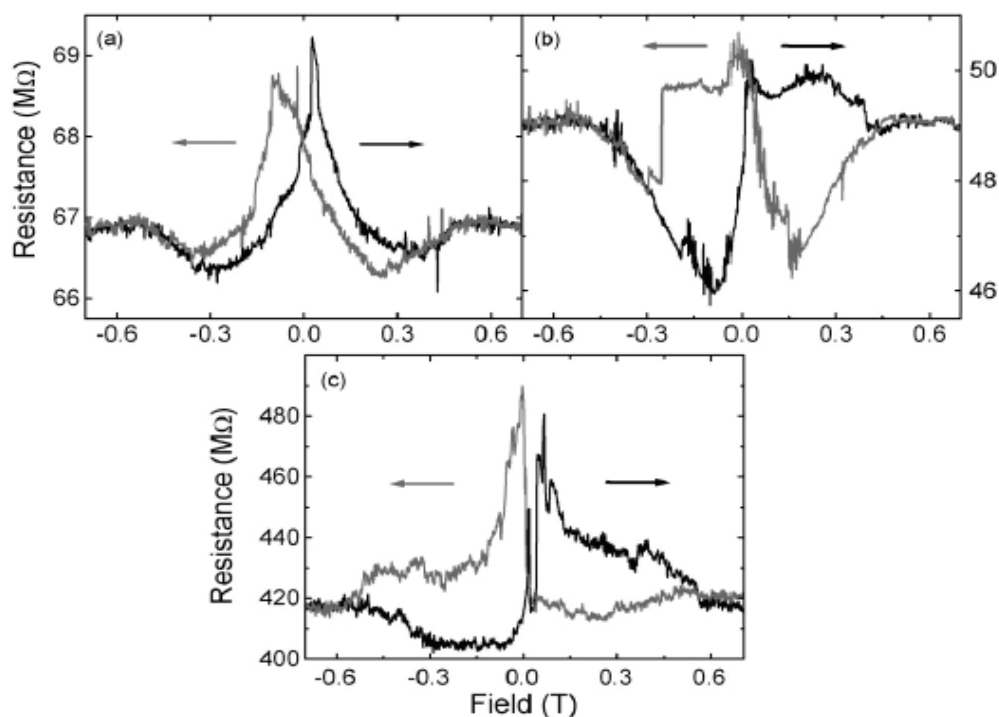


Fig.I-29 : cycles $R(H)$ de trois jonctions Ni/octanethiol/Ti/Ni pour $T = 4.2$ K (a) échantillon 1 pour $V = 10$ mV (b) échantillon 3 pour $V = 10$ mV (c) échantillon 3 pour $V = 5$ mV (issue de [PETTA])

Les expériences de magnétotransport menées par l'équipe de Ralph [PETTA] sur des jonctions moléculaires de Ni dont la barrière est l'octanethiol ont révélé des comportements singuliers de la MR, à savoir un changement de signe de cette dernière d'un échantillon à un autre (Fig.I-29), voire un changement de signe sur un même échantillon et ce, à des tensions différentes. Dans les deux types de MR mesurées, la présence caractéristique de bruit a été observée. Les auteurs interprètent alors ce comportement par la présence d'états localisés à l'intérieur de la barrière. Ces expériences mettent donc en évidence le fait que l'utilisation de barrières organiques peut s'avérer efficace pour le transport dépendant en spin. D'un autre

côté, la reproductibilité des résultats semblent nécessiter un contrôle méticuleux des conditions de fabrication de ces barrières.

RÉFÉRENCES

- [ABELES] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, and Y. Arie, *Advances in Physics* **24**, 407 (1975).
- [ANCONA] M. G. Ancona, W. Kruppa, R. W. Rendell, A. W. Snow, D. Park, and J. B. Boos, *Physical Review B* **64**, 033408 (2001).
- [BARNAS] J. Barnás and A. Fert, *Physical Review Letters* **80**, 1058 (1998).
- [BEECHER-JPC] P. Beecher, A. J. Quinn, E. V. Shevchenko, H. Weller, and Gareth Redmond, *Journal of Physics Chemistry B* **108**, 9564 (2004).
- [BEECHER-NL] P. Beecher, A. J. Quinn, E. V. Shevchenko, H. Weller, and Gareth Redmond, *Nanoletters* **92**, 076801 (2004).
- [BIEJELEC] E. Bielejec and W. Wu, *Physical Review Letters* **87**, 256601 (2001).
- [BLACK] C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, and S. Sun, *Science* **290**, 1131 (2000).
- [BOWEN] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert, *Applied Physics Letters* **82**, 233 (2003).
- [CHAYKA] O. Chayka, L. Kraus, P. Lobotka, V. Sechovsky, T. Kocourek, and M. Jelinek, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **300**, 293 (2006).
- [CHEN] P. Chen, D. Y. Xing, Y. W. Du, J.M. Zhu, and D. Feng, *Physical Review Letters* **87**, 107202 (2001).
- [CORDAN-98] A.S. Cordan, A. Goltzené, Y. Hervé, M. Mejias, C. Vieu and H. Launois, *Journal of Applied Physics* **84**, 3756 (1998).
- [CORDAN-00] A.S. Cordan, Y. Leroy, A. Goltzené, A. Pépin, C. Vieu, M. Mejias and H. Launois, *Journal of Applied Physics* **87**, 345 (2000).
- [DAVIES-82] J. H. Davies, P. A. Lee, and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 758 (1982).
- [DAVIES-84] J. H. Davies, P. A. Lee, and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **29**, 4260 (1984).
- [DE TERESA] M. De Teresa, A. Barthelémy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, and A. Vaures, *Physical Review Letters* **82**, 4288 (1999).
- [DUNFORD] J. L. Dunford, Y. Suganuma, A.-A. Dhirani, and B. Statt, *Physical Review B* **96**, 075441 (2005).
- [ELTETO] K. Elteto, X-M. Lin, and H. M. Jaeger, *Physical Review B* **71**, 205412 (2005)
- [FAN] H. Fan, K. Yang, D. M. Boye, T. Sigmon, K. J. Malloy, H. Xu, G. P. López, and C. J. Brinker, *Science* **304**, 567 (2004).
- [FUJIMORI] H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **156**, 311 (1997).

- [FURUBAYASHI] T. Furubayashi, and I. Nakatani, *Journal of Applied Physics* **79**, 6258 (1996).
- [GITTLEMAN] J. I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bosowski, *Physical Review B* **5**, 3609 (1972) .
- [GRANNAN] E. R. Grannan and C. C. Yu, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3335 (1993).
- [HAYAKAWA] Y. Hayakawa, N. Hasegawa, A. Makino, S. Mitani, and H. Fujimori, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **154**, 175 (1996).
- [HATTINK] B.J. Hattink, M. García del Muro, Z. Konstantinovic, X. Batlle, A. Labarta, and M. Varela, *Physical Review B* **73**, 45418 (2006).
- [HELMAN] J.S. Helman, and B. Abeles, *Physical Review Letters* **76**, 1429 (1976).
- [HOLDENRIED] M. Holdenried, B. Hackenbroich, and H. Micklitz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **231**, L13 (2003).
- [HONDA] S. Honda, T. Okada, M. Nawate, and M. Tokumoto, *Physical Review B* **56**, 14566 (1997).
- [HUANG] Z. Huang, Z. Chan, K. Peng, D. Wang, F. Zhang, W. Zhang, and Y. Du, *Physical Review B* **69**, 94420 (2004).
- [HYEON] T. Hyeon, *Chem. Com.* **927** (2003).
- [INOUE] J. Inoue, and S. Maekawa, *Physical Review B* **53**, R11 927 (1996).
- [JENSEN] P. J. Jensen, and G. M. Pastor, *New journal of Physics* **5**, 68 (2003).
- [JU] S. Ju, Z-Y. Li, *Journal of Applied Physics* **92**, 5281 (2002).
- [JULLIERE] M. Jullière, *Physics Letters A* **54**, 225 (1975).
- [KAPLAN] D.M. Kaplan, V.A. Sverdlov and K.K. Likharev, *Physical Review B* **68**, 045321 (2003).
- [KASTNER] M.A. Kastner, *Review of Modern Physics* **64**, 849 (1992).
- [KECHRAKOS-02] D. Kechrakos, N. K. Trohidou, *Applied Physics letters* **81**, 4574 (2002).
- [KECHRAKOS-05] D. Kechrakos, N. K. Trohidou, *Physical Review B* **71**, 054416 (2005).
- [KURDAK] C. Kurdak, A. J. Rimberg, T. R. Ho, and J. Clarke, *Physical Review B* **57**, R6842 (1998).
- [LAIKHTMAN] B. Laikhtman, and E. L. Wolf, *Physics Letters A* **139**, 257 (1989)
- [LECLAIR] P. LeClair, H. J. M. Swagten, J. T. Kohlhepp, R. J. M. van de Veerdonk, and W. J. M. de Jonge, *Physical Review Letters* **84**, 2933 (2000).
- [LEROY] Y. Leroy, A.S. CORDAN- and A. Goltzené, *Journal of Applied Physics* **90**, 953 (2001).

- [MACLAREN] J.M. MacLaren, X.-G. Zhang and W.H. Butler, *Physical Review B* **56**, 11827 (1997).
- [MAEKAWA] S. Maekawa, and U. Gåfvert, *IEEE transactions on magnetics* **18**, 2 (1982).
- [MASSEY] J. G. Massey and M. Lee, *Physical Review B* **62**, R13270 (2000).
- [MATHON-97] J. Mathon, *Physical Review B* **56**, 11810 (1997).
- [MATHON-99] J. Mathon and A. Umerski, *Physical Review B* **60**, 1117 (1999).
- [MIDDLETON] A.A. Middleton and N.S. Wingreen, *Physical Review Letters* **71**, 3198 (1993).
- [MITANI-97] S. Mitani, H. Fujimori, and S. Ohnuma, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **165**, 141 (1997).
- [MITANI-98] S. Mitani, S. Takahashi, K. Takanashi, K. Yakushiji, S. Maekawa, and H. Fujimori, *Physical Review Letters* **81**, 2799 (1998).
- [MITANI-98-JMMM] S. Mitani, H. Fujimori, and S. Ohnuma, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **177**, 919 (1998).
- [MIYAZAKI] T. Miyazaki, and N. Tezuka, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **139**, L231 (1995).
- [MONSMA] D. J. Monsma and S. S. P. Parkin, *Applied Physics Letters* **77**, 720 (2000).
- [MONTAIGNE] F. Montaigne, M. Hehn, and A. Schuhl, *Physical Review B* **64**, 1444402 (2001).
- [MOODERA] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Physical Review Letters* **74**, 3273 (1995).
- [MULLEN] K. Mullen, E. Ben-Jacob, R.C. Jaklevic and Z. Schuss, *Physical Review B* **37**, 98 (1988).
- [MULLER] K K.-H. Müller, J. Herrmann, B. Raguse, G. Baxter, and T. Reda, *Physical Review B* **66**, 075417 (2002).
- [NEEL] L. Néel, *Ann. Géophys* **5**, (1949).
- [NEUGEBAUER] C. A. Neugebauer, M. B. Webb, *Journal of Applied Physics* **33**, 74 (1962).
- [NGUYEN] V.L. Nguyen, T.D. Nguyen and H.N. Nguyen, *Physics Letters A* **291**, 150 (2001).
- [OLEINIK] I.I. Oleinik, E.Y. Tsymbal, D. G. Pettifor, *Physical Review B* **65**, 020401 (2002).
- [PANKOV] S. Pankov and V. Dobrosavljević, *Physical Review Letters* **94**, 046402 (2005).
- [PARK] C. Park, Y. Peng, J.-G. Zhu, D. E. Laughlin, and R. M. White, *Journal of Applied Physics* **97**, 10C303 (2005).
- [PARK-98] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).

- [PARTHASARATHY-01] R. Parthasarathy, X-M. Lin, and H. M. Jaeger, *Physical Review Letters* **87**, 186807 (2001).
- [PARTHASARATHY-04] R. Parthasarathy, X.-M. Lin, K. Elteto, T. F. Rosenbaum, and H. M. Jaeger, *Physical Review Letters* **92**, 076801 (2004).
- [PEREZ] A. Pérez-Garrido, M. Ortuño, E. Cuevas, J. Ruiz, and M. Pollak, *Physical Review B* **55**, R8630 (1997).
- [PLATT] C. L. Platt, B. Dieny, and A. E. Berkowitz, *Journal of Applied Physics* **81**, 5523 (1997).
- [PENG] D. L. Peng, K. Sumiyama, T. J. Konno, T. Hihara, and S. Yamamuro, *Physical Review B* **60**, 2093 (1999).
- [REICHHARDT] C. Reichhardt and C.J. Olson Reichhardt, *Physical Review Letters* **90**, 046802 (2003).
- [REICHHARDT-PRB] C. Reichhardt and C.J. Olson Reichhardt, *Physical Review B* **68**, 165305 (2003).
- [RIMBERG] A. J. Rimberg, T. R. Ho, and J. Clarke, *Physical Review Letters* **74**, 4714 (1995).
- [RISTOIU] D. Ristoiu, J. P. Nozières, C. N. Borca, T. Komesu, H.-K. Jeong and P. A. Dowben *Europhys. Lett.* **49**, 624 (2000).
- [SALOMON] A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfhor, V. B. Engelkes, and C. D. Frisbie, *Advanced Materials* **15**, 1883 (2003).
- [SANKAR] S. Sankar, A. E. Berkowitz and D. J. Smith, *Physical Review B* **62**, 14273 (2000).
- [SAVINI] L. Savini, E. Bonetti, L. Del Bianco, L. Basquini, S. Signoretti, P. Allia, M. Coisson, J. Moya, V. Selvaggini, P. Tiberto, and F. Vinai, *Journal of Applied Physics* **91**, 8593 (2002).
- [SARMA] D.D. Sarma, S. Ray, K. Tanaka, M. Kobayashi, A. Fujimori, P. Sanyal, H.R. Krishnamurthy, and C. Dasgupta, *Physical Review Letters* **98**, 157205 (2007).
- [SCHELP] L. F. Schelp, A. Fert, F. Fettar, P. Holody, S. F. Lee, J. L. Maurice, F. Petroff, and A. Vaurès, *Physical Review B* **56**, R5747 (1997).
- [SHANG] C. H. Shang, J. Nowak, R. Jansen, and J. S. Moodera, *Physical Review B* **58**, R2917 (1998).
- [SHENG] P. Sheng, B. Abeles, and Y. Arie, *Physical Review Letters* **31**, 44 (1973).
- [SLONCZEWSKI] J. C. Slonczewski, *Physical Review B* **39**, 6995 (1989).
- [TEDROW] P. M. Tedrow, and R. Meservey, *Physical Review B* **7**, 318 (1973).

- [TSYMBAL] E. Y. Tsymbal, A. Sokolov, I. F. Sabirianov, and B. Doudin, *Physical Review Letters* **90**, 186602 (2003).
- [VAN BENTUM] P.J.M. Van Bentum, R.T.M. Smokers, and H. Van Kempen, *Physical Review Letters* **60**, 2543 (1988).
- [VARALDA] J. Varalda, W. A. Ortiz, A. J. A. de Oliveira, B. Vodungbo, Y-L. Zheng, D. de Maille, M. Marangolo, and D. H. Mosca, *Journal of Applied Physics* **101**, 014318 (2007).
- [VEDYAYEV-97] A. Vedyayev, N. Ryzhanova, C. Lacroix, L. Giacomoni, and B. Dieny, *Europhys. Lett.* **39**, 219 (1997).
- [VEDYAYEV-01] A. Vedyayev, D. Bagrets, A. Bagrets, B. Dieny, *Physical Review B* **63**, 064429 (2001).
- [WAPPLER] T. Wappler, T. Vojta, and M. Schreiber, *Phys. Rev. B* **55**, 6272 (1997).
- [WANG] W. Wang, M. Yu, M. Batzill, J. He, U. Diebold, and J. Tang, *Physical Review B* **73**, 134412 (2006)
- [WEI] J. Y. Wei, C. N. Yeh, and R. P. Vasques, *Physical Review Letters* **75**, 109 (1995).
- [ZABET-KHOSOUSI] A. ZABET-KHOSOUSI-Khosousi, P.-E. Trudeau, Y. Suganuma, A.-A. Dhirani, and B. Statt, *Physical Review Letters* **96**, 156403 (2006).
- [ZARE-KOLSARAKI1] H. Zare-Kolsaraki and H. Micklitz, *Physical Review B* **67**, 224427 (2003).
- [ZARE-KOLSARAKI2] H. Zare-Kolsaraki and H. Micklitz, *Physical Review B* **67**, 94433 (2003).
- [ZENG] H. Zeng, C.T. Black, R.L. Sandstrom, P.M. Rice, C.B. Murray, and Shouheng Sun, *Phys.Rev.B* **73**, 20402 (2006).
- [ZHANG-LEVY] S. Zhang, P.M. Levy, A. Marley, S. S. P. Parkin, *Physical Review Letters* **79**, 3744 (1997).
- [ZHANG-LI] X. Zhang, B. Z. Li, G. Sun, and F. C. Pu, *Physical Review B* **56**, 5484 (1997).
- [ZHU] T. Zhu, and Y. J. Wang, *Physical Review B* **60**, 11918 (1999).

CHAPITRE II

SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES SUPER-CRISTAUX DE **FeCo**

Dans ce chapitre, nous décrirons dans une première partie l'élaboration et les propriétés structurales des super-cristaux de FeCo obtenus par synthèse organométallique. Dans un second temps, nous nous intéresserons à leurs propriétés magnétiques.

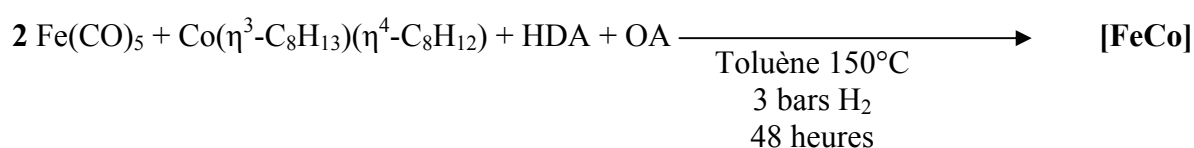
I. Synthèse et propriétés structurales des super-cristaux :

1/ Synthèse :

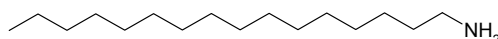
La synthèse des super-cristaux de FeCo a été effectuée au sein du laboratoire de Chimie de coordination (LCC) de Toulouse. Leur élaboration et leur caractérisation ont fait l'objet de la thèse de Céline Desvaux.

L'équipe de Bruno Chaudret a développé une méthode de synthèse permettant d'élaborer des nanoparticules par une méthode de chimie douce. Cette méthode de synthèse a notamment montré la possibilité de contrôler la taille et la forme d'objets nanométriques de Fe, Co, Ni [CORDENTE] ou d'alliages tels que FeCo, FeNi ou CoPt. Ces techniques et les choix appropriés de ligands permettent de préserver les propriétés de surface, ce qui a permis d'observer en particulier des effets d'exaltation du moment magnétique dans le Fe et le Co [MARGEAT] [RESPAUD]. Dans certains cas, ces nanoparticules présentent la propriété remarquable de s'auto-organiser en réseau structuré et régulier. Ces assemblées de particules auto-organisées sont appelés super-cristaux, car les particules forment un réseau périodique [SHEVCHENKO] [PUNTES] [BLACK], à l'image des cristaux composés d'atomes agencés périodiquement. Selon Hyeon [HYEON], l'obtention de ces organisations de particules étendues sur de grandes surfaces n'est possible que si les particules ont une très petite dispersion en taille. Toutefois, au niveau international peu de synthèses ont permis d'obtenir des organisations 2D ou 3D étendues. L'équipe de Chaudret a été capable de produire des super-cristaux de nano-bâtonnets de Co [DUMESTRE-03] [WETZ] et de nano-cubes de Fe [DUMESTRE-04] organisés sur plusieurs micromètres. La méthode de synthèse de ces super-cristaux suit un même procédé consistant à réduire un précurseur organométallique en présence d'une amine et d'acides carboxyliques. Les super-cristaux de FeCo ont été obtenus à partir de cette méthode [DESVAUX], en décomposant un précurseur de Fe (le Fer pentacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$) et de Co (le cyclooctadiène-cyclooctényle $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$) en présence d'une chaîne aminée, l'hexadécylamine (HDA) et d'un ou deux acides carboxyliques. Les super-cristaux ont été obtenus en utilisant différents acides carboxyliques,

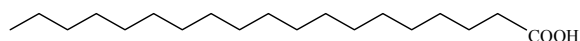
soit l'acide oléique (OA) ou l'acide stéarique (SA), soit un mélange des deux (voir Fig.II-1). Nous nous référerons pour la suite par « 1OA », les échantillons préparés avec 1 équivalent d'HDA et 1 équivalent d'OA, par « 2OA » les échantillons préparés avec 1 équivalent d'HDA et 2 équivalents d'OA, et par « 1OA 1SA », les échantillons préparés avec 1 équivalent d'HDA et 1 équivalent de SA pour identifier les ligands organiques utilisés durant la synthèse. La réduction des précurseurs est faite sous 3 bars de pression de dihydrogène et une température de 150 °C. Un exemple de réaction est schématisée par :



hexadécylamine :



acide stéarique :



acide oléique :

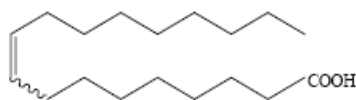


Fig.II-1 : ligands utilisés pour la synthèse des super-cristaux de FeCo.

Après évaporation du solvant sous vide, un solide noir formé de grains de taille millimétrique en forme d'aiguille est obtenu. Ces échantillons sont ensuite stockés en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon, afin d'éviter toute oxydation. Un de ces échantillons est montré sur la Fig.II-2 (a). L'analyse élémentaire réalisée sur ces solides montre qu'ils sont composés de 61% de fer et de 39% de cobalt avec une fraction massique de métal de 75%. Un choix optimisé des ligands organiques (mélange de HDA et OA/SA) et des conditions de synthèse permettent à la fois, un contrôle de la taille et de l'organisation des nanoparticules. De plus, du fait de leur taille millimétrique, ces solides sont facilement manipulables avec de simples pinces. Leur épaisseur rend l'observation directe des particules difficile en microscopie électronique en transmission (TEM). Pour les observer, il est soit nécessaire de dissoudre le solide dans un excès de ligands et du THF, pour redisperser les nanoparticules (voir Fig.II-2

(b)), soit de faire des clichés avec un microscope électronique à balayage (MEB-FEG). Dans ce cas, seules les particules à la surface du solide sont observables (voir Fig.II-2 (c)).

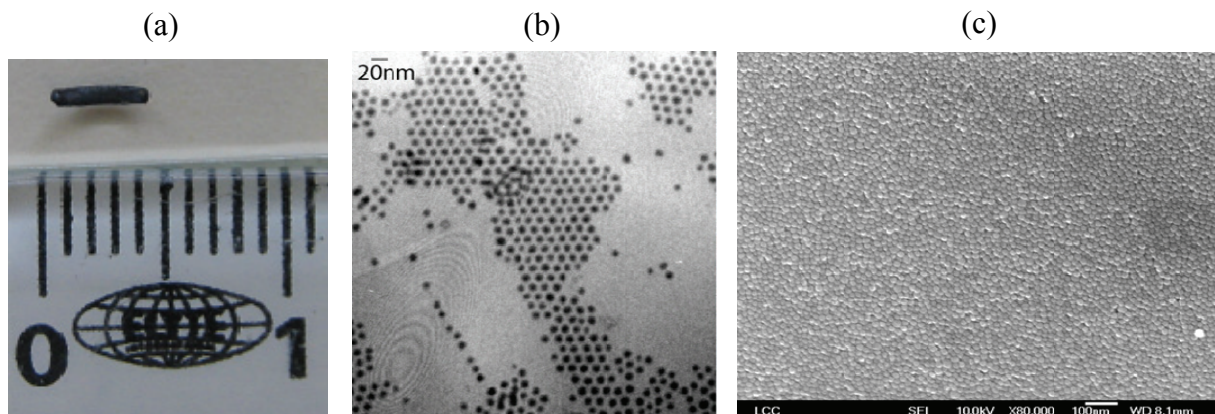


Fig.II-2 : Observations sur un échantillon comprenant un mélange de ligands composés d'un équivalent d'OA, et d'un équivalent d'HDA :

(a) photo d'un super-cristal isolé (b) cliché TEM de nanoparticules dispersées dans un excès de ligands (c) cliché MEB-FEG d'un super-cristal.

Différents mélanges de ligands, à différentes concentrations, ont été testés afin de déterminer les meilleures conditions, et ainsi optimiser le contrôle de la taille et de l'organisation. Nous présentons dans un premier temps les résultats obtenus pour une synthèse en présence d'1 équivalent d'HDA et d'acide oléique (1OA). Les clichés montrent une étroite distribution de

2/ Structure interne des nanoparticules "1OA" :

La structure cristalline interne des particules de FeCo a été étudiée par diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS) et TEM haute résolution (HRTEM) au CEMES par P. Lecante et E. Snoeck. La Fig.II-3 montre un cliché HRTEM et sa transformée de Fourier réalisée sur une particule. Le cliché présente un anneau de diffraction intense à $0,2 \text{ nm}^{-1}$ (voir Fig.II-3). Il est cependant pertinent de remarquer que les plans atomiques n'ont pas pu être visualisés par cette technique. On peut alors penser dans un premier temps que les particules sont amorphes.

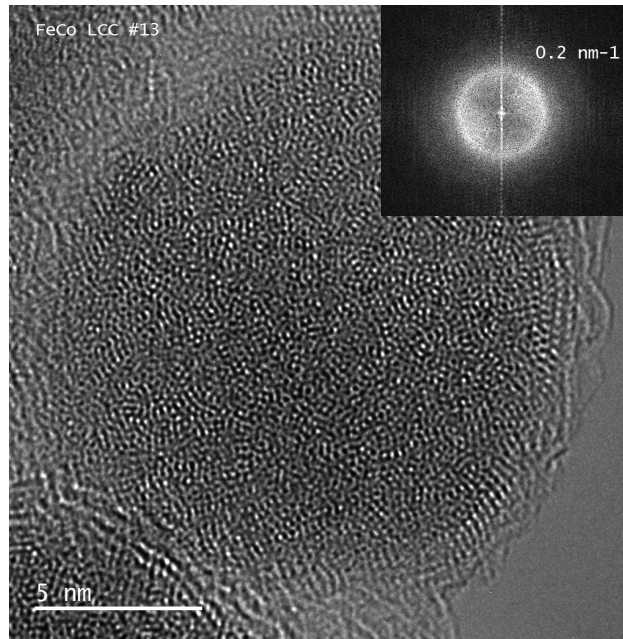


Fig.II-3 : cliché de HRTEM d'une particule. En insert : transformée de Fourier de l'image.

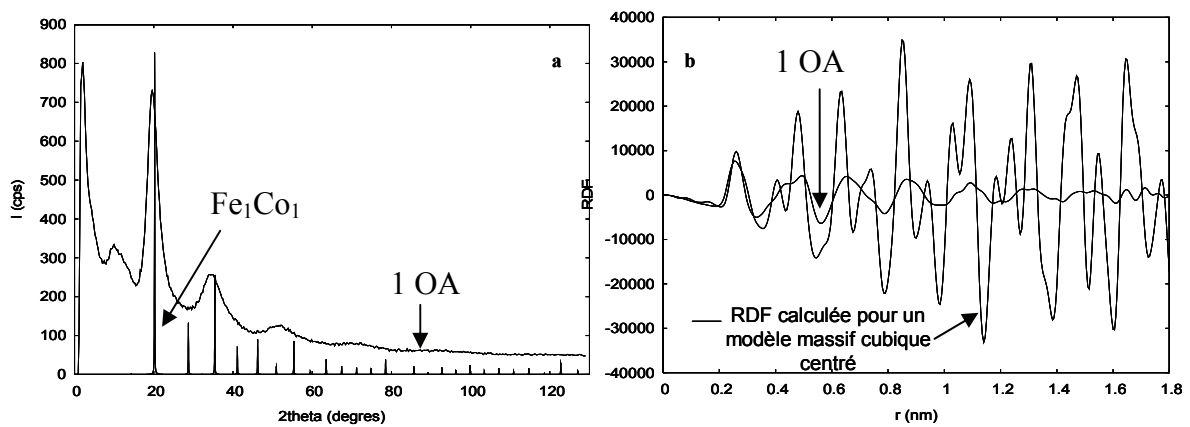


Fig.II-4 : Etude WAXS d'un échantillon (1OA) : (a) diffractogramme et comparaison avec les pics attendus pour un alliage de Fe_1Co_1 (b) RDF et comparaison avec la RDF calculée pour un modèle cubique centré.

Un ordre à courte distance a également été révélé par WAXS. Le diffractogramme (Fig.II-4 (a)) montre des pics larges ne s'indexant pas sur les pics d'un modèle pour un alliage ordonné de $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$. De plus, la fonction de densité radiale (RDF) présentée sur la Fig.II-3 (b) montre des pics mal définis en intensité et une longueur de cohérence de l'ordre de 2 nm, très petite devant la taille des particules. Cependant, on remarque que les pics obtenus, même s'ils sont plus larges et ont une intensité plus faible, semblent présenter les mêmes intensités

relatives que ceux correspondant au modèle bcc. Nous en avons déduit que les particules sont composées d'une phase bcc désordonnée, bien que, compte tenu du désordre et de l'élargissement des pics, il semble difficile d'être totalement affirmatif. La perte de cohérence peut être due à un désordre chimique de Fe et de Co.

Nous avons donc essayé d'identifier les espèces chimiques dans la particule. Cependant, l'emplacement précis des différents atomes de fer et de cobalt reste inconnu. En effet, ces deux éléments étant voisins dans la classification périodique, il est impossible de les différencier grâce au WAXS. Nous avons donc eu recours à une autre technique, la spectroscopie électronique par perte d'énergie (EELS) qui permet d'obtenir une cartographie des espèces dans la particule. En effectuant une co-décomposition simultanée des deux précurseurs organométalliques, nous nous attendions à obtenir un alliage, c'est-à-dire une répartition homogène des atomes dans la particule. Mais les analyses en mode STEM aux seuils du Fe et du Co réalisées par P. Fejes de Freescale Semiconductors (Tempe – Arizona) (voir Fig.II-5) montrent qu'il en est en fait tout autrement. En effet, on observe une étonnante structure en oignon constituée d'un cœur riche en cobalt, entouré par une coquille riche en fer, elle-même entourée d'une autre coquille riche en cobalt.

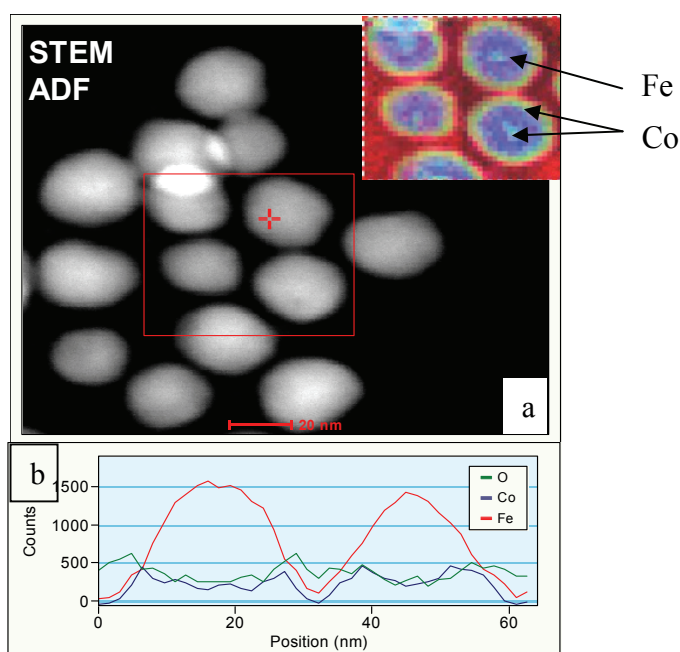
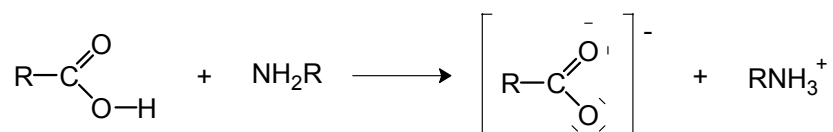


Figure II-5 : Spectroscopie EELS d'un super-cristal de type 1 OA (a) cartographie des éléments présents dans les particules, bleu : fer, vert : cobalt (b) profil des éléments suivant la distance sur une particule.

Ce phénomène de ségrégation des espèces au sein de la particule est probablement dû à la nature et à la cinétique de décomposition des espèces en présence pendant la réaction. Il est très difficile, pour l'instant, de connaître précisément le mécanisme de cette réaction car elle est particulièrement difficile à suivre, les outils généralement utilisés pour ce faire étant, dans notre cas, inadéquates. La RMN régulièrement utilisée, est aussi inutilisable car les espèces présentes sont, pour la plupart, paramagnétiques et donnent des signaux larges et difficilement exploitables. Cependant, plusieurs observations tendent à prouver que les espèces qui se décomposent pour donner les particules ne sont pas seulement celles introduites en début de réaction. Il est probable que de nouveaux précurseurs se forment pendant la synthèse et que ce soit leur décomposition qui mène au produit final. En effet, lors du mélange des réactifs, on observe des changements de couleur significatifs. Le précurseur de cobalt $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$, noir au départ, change pour un liquide mauve dès l'ajout de l'hexadécylamine puis de l'acide oléique. On peut donc penser qu'une réaction d'échange de ligands et/ou une réaction acide/base entre l'amine et l'acide peuvent se produire pour mener à un carboxylate de cobalt. On peut imaginer un mécanisme du type :

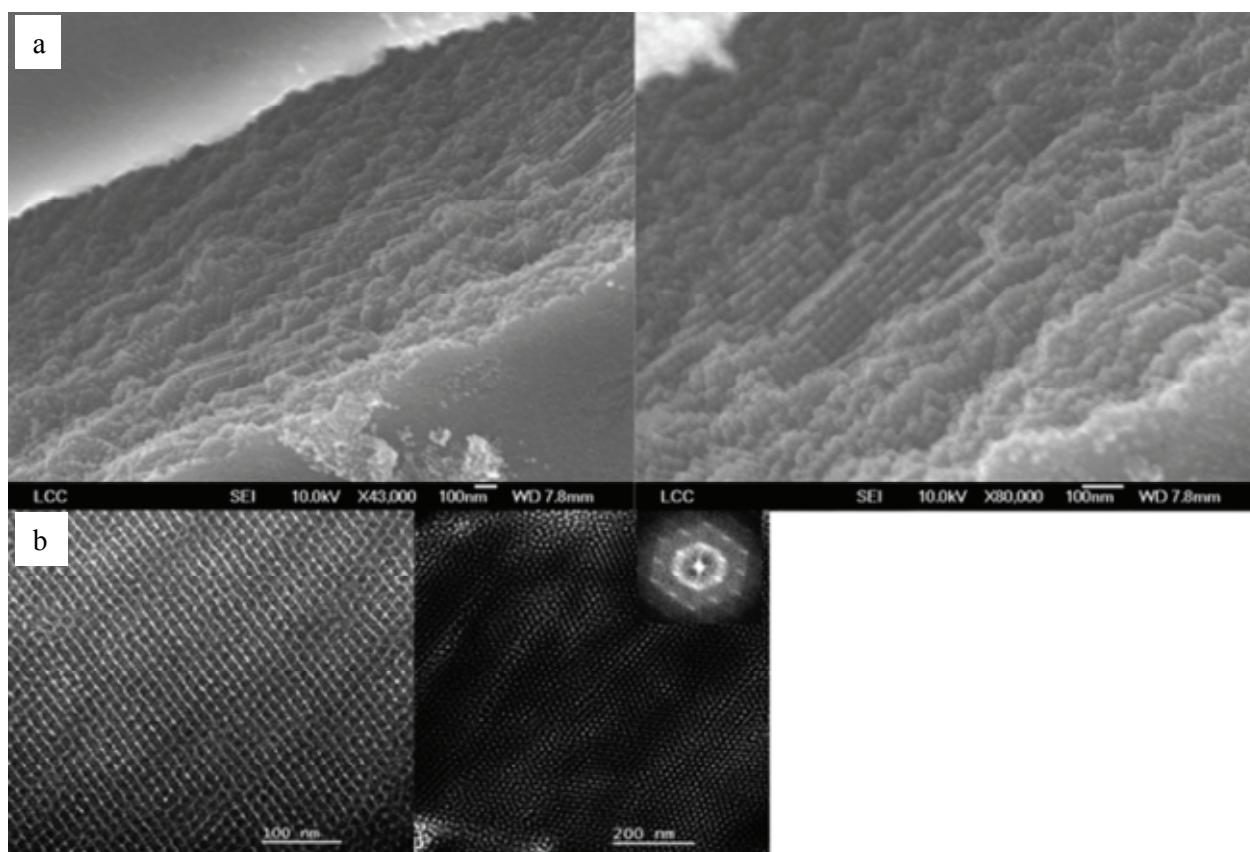


Si l'on regarde ensuite les vitesses de décomposition respectives de tous les précurseurs en présence, on peut arriver à expliquer la formation de cette structure en oignon. Le précurseur de cobalt $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ se décompose en effet très rapidement. En admettant que tout le précurseur introduit en début de réaction n'ait pas été transformé en carboxylate de cobalt, il peut former les germes sur lesquels vont croître les particules et ainsi former le cœur de cobalt observé. Puis le précurseur de fer $\text{Fe}(\text{CO})_5$ se décompose et forme la deuxième couche riche en fer. Enfin, le précurseur le plus stable, le carboxylate de cobalt, se décompose à son tour et forme la dernière couche riche en cobalt. Ce mécanisme n'est qu'une hypothèse qui devra être vérifiée dans de futurs travaux.

3/ Organisation des particules pour "IOA":

Nous nous intéressons maintenant à l'agencement des particules à l'intérieur des solides millimétriques. Les clichés de MEB-FEG réalisés au service de microscopie de l'Université Paul Sabatier montrent l'état de surface de super-cristaux, de synthèse « IOA ». Ils montrent

clairement que les particules s'organisent à l'intérieur de ces solides pour former des super-cristaux (voir Fig.II-6). De plus, la microscopie électronique à transmission réalisée après ultra-microtomie, c'est-à-dire sur une « tranche » de super-cristal découpée avec un couteau à pointe diamant, nous montre que cette organisation s'étend sur des domaines très étendus (voir Fig.II-6 (b)). Les taches de diffractions sur la transformée de Fourier sur le cliché TEM après ultra-microtomie sont la preuve de l'excellente qualité de l'organisation.



*Figure II-6 : organisation des particules dans un super-cristal de type (10A) :
(a) clichés MEB-FEG de la surface d'un cristal (b) clichés TEM sur une lame solide
préparée par ultra-microtomie d'un cristal. Encart : transformée de Fourier de l'image
caractéristique d'un réseau FCC de nanoparticules.*

4) Influence des conditions de synthèse et des choix de ligands :

La synthèse dans les conditions "2OA" avec deux équivalent d'acide oléique au lieu d'un, conduit à des cristaux où l'organisation semble moins bien contrôlée, avec un réseau où la taille des nanoparticules semble homogène (25 nm de diamètre) mais sans ordre bien établi (voir Fig.II-7).

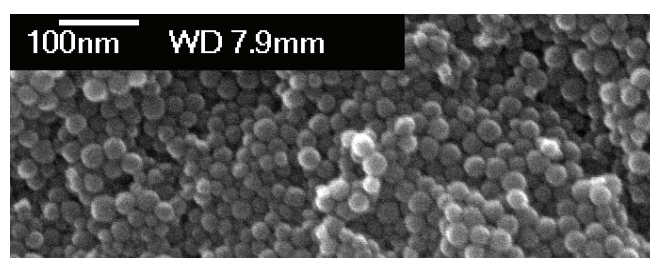


Fig.II-7 : cliché SEM-FEG des particules dans un super-cristal préparé en présence d'un mélange de ligands comprenant 2 équivalents d'acide oléique, et 1 équivalent d'hexadécylamine (2OA).

La synthèse dans les conditions où deux types d'acides sont mélangés, 1OA et 1SA, conduit à des particules de 15 nm très bien organisées. Dans ce cas, il est même possible de déterminer la nature du réseau de cristallisation des super-cristaux à partir de clichés obtenus par MEB-FEG. En effet, on voit très nettement que les particules sont organisées dans un système cubique à face centré, avec les rangées [100] et [111] du système, facilement identifiables (voir Fig.II-8).

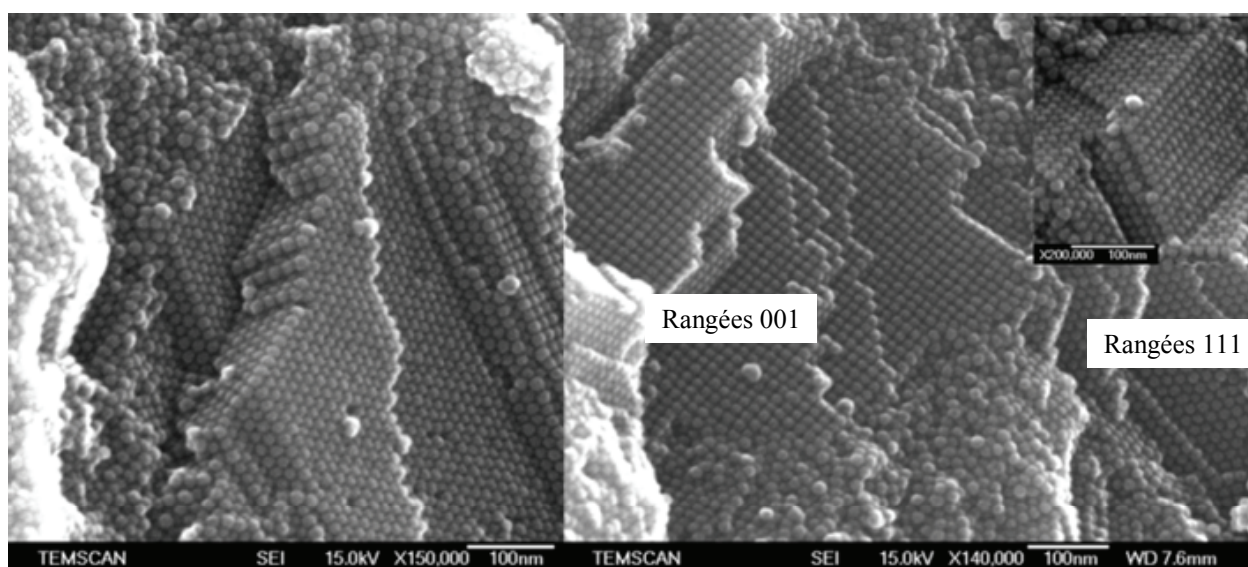


Fig.II-8 : cliché SEM-FEG des particules dans un super-cristal préparé en présence d'un mélange de ligands comprenant 1 équivalent d'acide oléique, 1 équivalent d'acide stéarique et 1 équivalent d'hexadécylamine (1OA 1SA).

En résumé, l'ordre le mieux établi est obtenu pour des super-cristaux préparés en présence d'un mélange de ligands comprenant 1 équivalent d'acide oléique (1 OA) ou 1 équivalent d'acide stéarique et 1 équivalent d'hexadécylamine (1OA 1SA).

II. Propriétés magnétiques :

Les mesures magnétiques ont été effectuées par magnétométrie SQUID au service de mesures physiques du LCC (Toulouse). La mesure Zero Field Cooled/Field Cooled (ZFC/FC) réalisée dans un champ de 10 Oe nous montre que le matériau est dans un état bloqué à température ambiante (voir Fig.II-9). Cette mesure a été réalisée sur une poudre comprenant plusieurs super cristaux. La forme de la susceptibilité ZFC/FC est caractéristique de systèmes en forte interaction, avec en particulier la branche FC qui reste constante et quasiment indépendante de la température. Les particules ont donc un caractère ferromagnétique à température ambiante, avec un fort couplage dipolaire entre les particules.

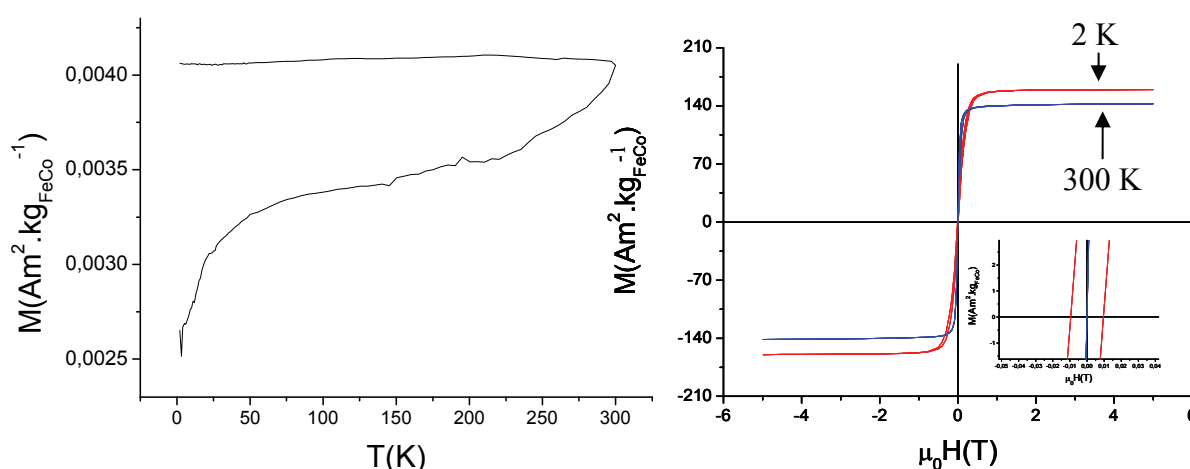


Fig.II-9 : Propriétés magnétiques de super-cristaux 1 OA : (a) cycles ZFC/FC (b) courbes d'aimantation à 2K (rouge) et à 300K (bleu).

Les propriétés magnétiques de super-cristaux 1 OA sont résumées dans le tableau II-1. Il est à noter que les propriétés magnétiques des super-cristaux obtenus avec d'autres mélanges de ligands varient peu en fonction de la synthèse et de la composition des ligands organiques, dès lors qu'ils sont issus des mêmes précurseurs. Le matériau obtenu est un matériau magnétique doux, comme le prouve la faible valeur du champ coercitif H_C . L'aimantation à saturation,

nettement inférieure à celle d'un alliage $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ massif ($M_s = 240 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{FeCo}}^{-1}$ ou $2,45 \mu_B$) peut être une conséquence du désordre présent dans la structure interne des particules.

	$M_s (\text{A.m}^2.\text{kg}_{\text{FeCo}}^{-1})$	$M_s (\mu_B)$	$\mu_0 H_c (\text{T})$
300K	143	1,45	3.10^{-4}
2K	159	1,62	0,01

Tableau II-1 : Propriétés magnétiques de super-cristaux 10A.

Les résultats obtenus dans le Tableau II-1 sont issus d'un échantillon composé d'un grand nombre de solides millimétriques, sous la forme de poudre (les super-cristaux contenus dans cette poudre ont des tailles différentes), ce qui induit une mesure moyenne du champ d'anisotropie dans toutes les directions de l'espace. Cependant, les mesures SQUID sur un seul super-cristal (choisi volontairement plat et long) montrent qu'il y a de légères différences suivant que le champ magnétique est appliqué dans une direction parallèle ou perpendiculaire au solide (voir Fig.II-10).

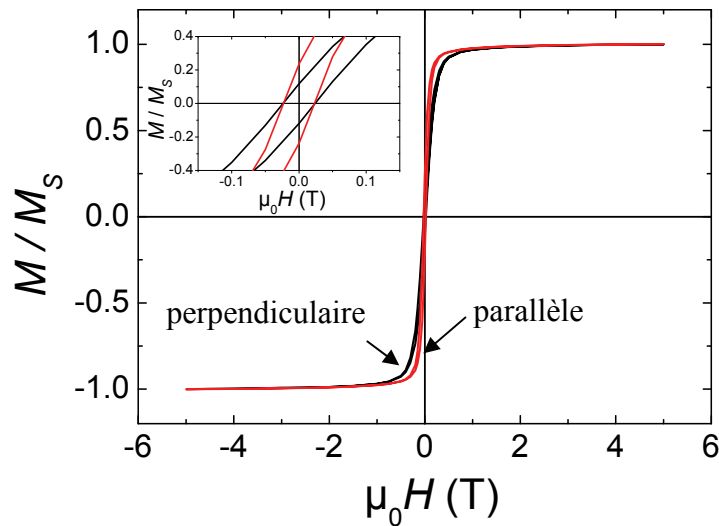


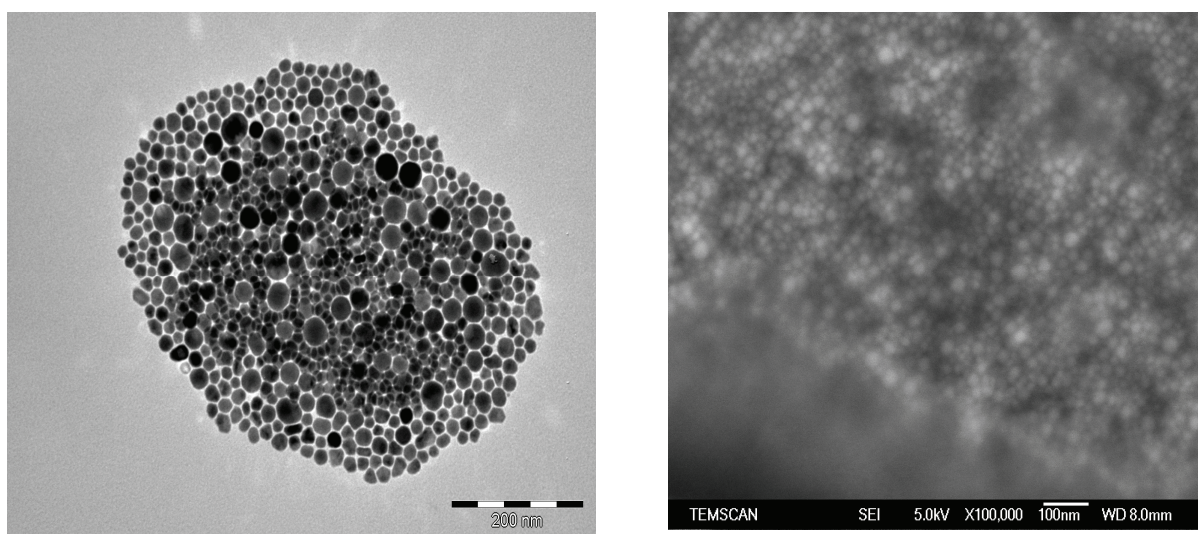
Fig.II-10 : courbe d'aimantation sur un super-cristal unique à 2K : en noir, orientation perpendiculaire au champ, en rouge, orientation parallèle au champ

III. Systèmes étudiés :

Deux types de système ont été étudiés. D'abord, des super-cristaux comprenant des super-réseaux 3D de nanoparticules stabilisées, comme présenté précédemment, par différentes compositions de ligands. Ensuite nous avons réalisé des mesures sur des réseaux de nanoparticules déposés sur des substrats, sur lesquels avaient été préparés des électrodes métalliques sous forme de peignes interdigités.

1/ super-cristaux étudiés :

Le tableau II.2 résume les principales propriétés structurales et magnétiques des super-cristaux de nanoparticules de FeCo qui ont fait l'objet de mesures électriques. Ces échantillons seront référencés de SC1 à SC6, en fonction de l'ordre chronologique dans lequel nous les avons étudiés.



*Fig.II-11 : Cliché de microscopie de SC6 (IOA ISA) :
cliché TEM obtenu après dissolution dans du THF d'un super-cristal (à gauche),
cliché MEBFEG de la surface (à droite).*

Dans cette série d'échantillons, SC6 présente de nombreuses anomalies en comparaison des résultats normalement attendus pour le mode de synthèse réalisé (SC2 et SC4). En effet, cet échantillon présente une composition et une répartition métallique très différente de celle normalement atteinte. La composition chimique et la structure cristalline des nanoparticules

qui le composent n'ont pas été identifiées. La Fig.II-11 présente les clichés TEM et MEBFEG de ce système. Ils montrent clairement la large dispersion en taille et l'absence d'ordre à longue distance. Ce système se caractérise donc par un important désordre tant sur le plan chimique que structural. Néanmoins, malgré l'échec de la synthèse et le manque de caractérisation, les propriétés de transport de ce système fortement désordonné méritent d'être exposées, comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

Echantillon	Ligands	Analyse élémentaire	Microscopie	M_s (A.m ² /kg)
SC1	1HDA + 2OA	%Fe : 53% %Co : 47%	TEM : $\phi = 25\text{nm}$ MEB-FEG : solides compacts. Pas d'organisation visible.	169
SC2, SC4	1HDA + 1OA + 1SA erreur de synthèse ?	%Fe : 59% %Co : 41%	TEM : $\phi = 15\text{nm}$ MEB-FEG : solides compacts très organisés en super-cristaux fcc. TEMHR : anneaux de diffraction. WAXS : phase bcc désordonnée.	182
SC6		%Fe : 15% %Co : 85%	TEM : $\phi = 15\text{nm}$ avec large distribution de taille. MEB-FEG : solides compacts Pas d'organisation définie.	110
SC5	1HDA + 1OA	%Fe : 61% %Co : 39%	TEM : $\phi = 15\text{nm}$ MEB-FEG : solides compacts à l'intérieur desquels les particules s'organisent. TEMHR : anneaux de diffraction. WAXS : phase bcc désordonnée.	159

Tableau II-2 : Propriétés générales des super-cristaux étudiés.

2/ systèmes déposés sur des substrats avec des peignes interdigités.

Outre les mesures de transport effectuées sur des super-cristaux millimétriques 3D, je présenterai dans les parties suivantes, des résultats obtenus sur des assemblées de particules déposées directement sur des substrats de silicium patternés. Ces substrats sont couverts de paires d'électrodes interdigitées définies par lithographie optique (voir Fig.II-12). L'espacement classique entre deux « doigts » des électrodes est de 5 μm . Celles-ci ont été réalisées en or (épaisseur 30 nm) après le dépôt d'une couche d'accrochage de 5nm de Ti. Outre l'importance que représente ce genre de mesures dans les applications (intégration dans des dispositifs de ces réseaux de particules), elles nous permettent d'étudier les effets de la dimensionnalité, du désordre et de la taille des réseaux par rapport aux super-cristaux.

Pour fabriquer ces dispositifs, nous avons utilisé une technique basique de dépôt de particules. Elle consiste à déposer une goutte de solution de nanoparticules directement sur le substrat. Il est au préalable nécessaire de dissoudre les super-cristaux dans du THF. Après évaporation du solvant, les nanoparticules s'auto-organisent entre les électrodes. Cependant, il est difficile de contrôler le dépôt par cette méthode car beaucoup de paramètres (concentration de la solution, température et vitesse d'évaporation, volume de la goutte etc...) influent grandement sur l'organisation et ne garantissent donc pas une grande régularité et reproductibilité du dépôt. La Fig.II-12 présente des clichés MEB de ces dépôts sur les peignes interdigités.

Echantillon	Ligands	Analyse élémentaire	Microcopie	M_s (A.m ² /kg)
P1	1 HDA + 1OA	%Fe : 61% %Co : 39%	TEM : $\varnothing = 15\text{nm}$	159
P2	1 HDA + 1 OA + 1 SA	%Fe : 59% %Co : 41%	TEM : $\varnothing = 15\text{nm}$	182

Tableau II-3 : Propriétés générales des systèmes élaborés.

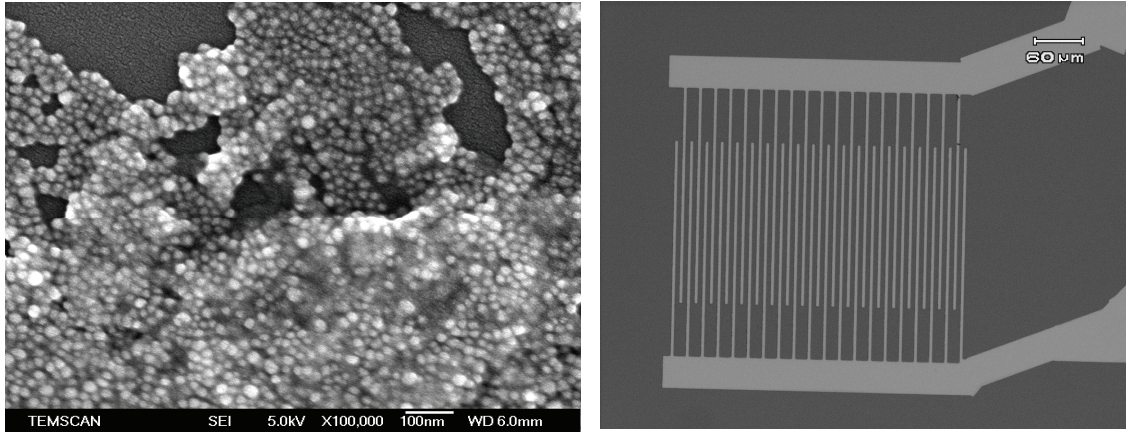


Fig.II-12 : clichés MEB, à gauche de nanoparticules déposées sur substrats, à droite, de peignes interdigités

IV. Dispositif expérimental pour la mesure des propriétés de transport :

Les mesures de transport ont été effectuées dans un cryostat à hélium liquide équipé d'une bobine supraconductrice. Cela nous a permis d'étudier les propriétés des échantillons entre 300 K et 4 K (l'utilisation de pompes permet cependant de descendre à plus basse température (jusqu'à 1.5 K)) et d'appliquer des champs magnétiques allant jusqu'à 12 T.

Pour caractériser la résistivité des échantillons, nous avons développé une canne de mesure avec des porte-échantillons (parallèle et perpendiculaire à la direction du champ appliqué) en téflon (non magnétique) montés au bout de la canne. La base de la canne est constituée de 8 fiches coaxiales ou triaxiales. Les mesures $I(V)$ ont été réalisées via un Keithley 6430 (femto-ampèremètre) qui permet de mesurer en mode DC de hautes impédances. L'ensemble des mesures a été réalisé avec l'utilisation de filtres préprogrammés, ce qui implique des temps d'intégration de l'ordre de la seconde pour les sensibilités les plus fortes.

Comme les super-cristaux mesurés ont une résistance à température ambiante relativement élevée (entre 8 k Ω et 5 G Ω) et encore plus à basse température, ils sont connectés suivant une procédure deux pointes. Pour éviter leur oxydation, leur connexion sur un porte-échantillon se fait à l'intérieur d'une boîte à gants sous une atmosphère saturée en Ar. Les contacts ont été réalisés via des fils d'or et de la laque d'argent reliant l'échantillon au porte-échantillon et au super-cristal (voir Fig.II-13). Ils sont ensuite transportés dans un schlenck sous atmosphère inerte et montés le plus rapidement possible sur la canne puis introduits dans le cryostat.

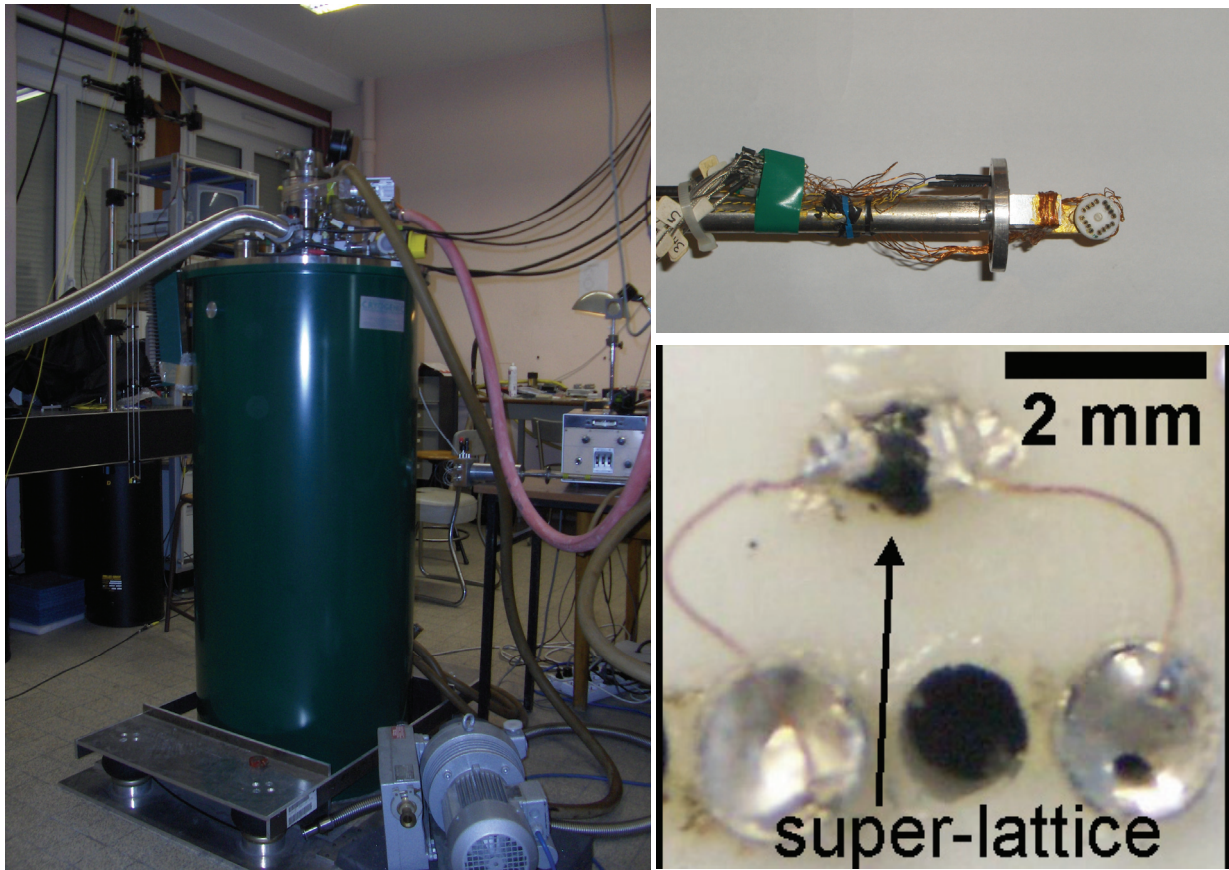


Fig.II-13 : à gauche : photographie du cryostat, en haut à droite : bout de la canne montrant les connexions au porte-échantillon, en bas à droite : super-cristal connecté.

RÉFÉRENCES

- [BLACK] C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, and S. Sun, *Science* **290**, 1131 (2000).
- [CORDENTE] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M.-J. Casanove, C. Amiens, and B. Chaudret, *Nanoletters* **1**, 565 (2001).
- [DESVAUX] C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, and B. Chaudret, *Nature Materials* **4**, 750 (2005).
- [DUMESTRE-03] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, and P. Zurcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **115** (2003)
- [DUMESTRE-04] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, and P. Fejes, *Science* **303** (2004).
- [HYEON] T. Hyeon, *Chem. Com.*, **927** (2003).
- [MARGEAT] O. Margeat, F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante and M. Respaud, *Progress in Solid State chemistry* **33**, 71 (2005).
- [PUNTES] Victor F. Puentes, Kannan M. Krishnan, and A. Paul Alivisatos, *Science* **291**, 2115 (2001).
- [RESPAUD] M. Resâud, J.-M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, and B. Chaudret, *Physical Review B* **57**, 2925 (1998).
- [SHEVCHENKO] Elena V. Shevchenko, Dmitri V. Talapin, Andrey L. Rogach, Andreas Kornowski, Markus Haase, and Horst Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 38 (2002).
- [WETZ] F. Wetz, K. Soulantica, M. Respaud, A. Falqui, and B. Chaudret, *Materials Science and Engineering C* **27**, 1162 (2007).

CHAPITRE III

ÉTUDES EXPÉRIMENTALES DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DES RÉSEAUX DE NANOPARTICULES DE FeCo DANS LE RÉGIME DE BLOCAGE DE COULOMB

Dans ce chapitre, nous présentons les études expérimentales des propriétés de conduction dans le régime de blocage de Coulomb sur des assemblées de nanoparticules de FeCo. Deux types de systèmes ont été étudiés : (i) des solides millimétriques, ou super-cristaux, comprenant des auto-organisations tridimensionnelles de nanoparticules de FeCo obtenus directement après la synthèse ; (ii) des réseaux de particules de FeCo déposés sur des substrats (2D). Les mesures sur ces deux types de système permettent de caractériser l'influence de la dimensionnalité et de l'organisation sur les propriétés électroniques de ces assemblées.

Les résultats obtenus sur cinq super-cristaux et deux échantillons de particules déposées sont présentés. Les 5 super-cristaux diffèrent par les ligands et les proportions utilisés durant la synthèse. Ceux-ci ont été présentés dans le chapitre précédent. En changeant la nature des ligands stabilisateurs, les paramètres structuraux tels que la taille, la distribution de taille et l'ordre de la super-structure sont affectés. Tous les échantillons sont stabilisés par un mélange d'hexadécylamine et d'un ou deux acides carboxyliques. Comme dans le chapitre précédent, nous les nommons SC1 (2OA), SC2 (1OA 1SA), SC4 (1OA 1SA), SC5 (1OA) et SC6 (1OA 1SA). Les échantillons des particules déposées sont obtenus par évaporation d'une goutte de solution de particules dispersées dans du THF, sur un substrat patterné d'électrodes d'or interdigitées que nous appellerons « peignes » par simplicité (voir chapitre II). La solution a été préparée après la dissolution de super-cristaux de type 1OA (P1) et 1OA 1SA (P2) dans du THF. Une seule paire d'électrodes a donné des résultats pour P1 tandis que 5 ont pu être étudiées pour P2, ce en raison de l'inhomogénéité des dépôts.

Ce chapitre est découpé en deux parties principales. La première est dédiée à la description des propriétés de transport électronique de ces réseaux, notamment la mise en évidence de blocage de Coulomb à travers la variation de leur résistance en fonction de la température. Nous décrirons ensuite l'effet de la température et de la tension appliquée sur la conductivité de ces assemblées de particules via les caractéristiques $I(V, T)$. Dans une seconde partie, nous aborderons des effets atypiques dans les mécanismes de conduction en relation avec le phénomène de blocage de Coulomb. Ceux-ci se développent à basse température et se caractérisent sur les courbes $I(V)$ par des transitions abruptes et hystérétiques entre deux modes de conduction. Nous essaierons enfin de présenter les différents mécanismes possibles qui peuvent être à l'origine de ces phénomènes.

I. Propriétés électroniques typique du régime de blocage de Coulomb :

1/ Variation de la résistance en fonction de la température :

De manière générale, les courbes de variation de la résistance en fonction de la température [$R(T)$] mesurées pour de faibles tensions de polarisation montrent un comportement typique du blocage de Coulomb, avec une forte remontée quand la température décroît (voir Fig.III-1 et III-2). Une courbe type est montrée sur la Fig.III-1 (a). Elle présente la variation de la résistance du super-cristal SC4 mesurée pour une tension de 10 mV. À basse température, on observe une augmentation brutale de R . Un comportement similaire a été observé pour tous les super-cristaux et les particules déposées sur substrat (P1 et P2). Seule la $R(T)$ de SC4 est présentée sur la Fig.III-1.

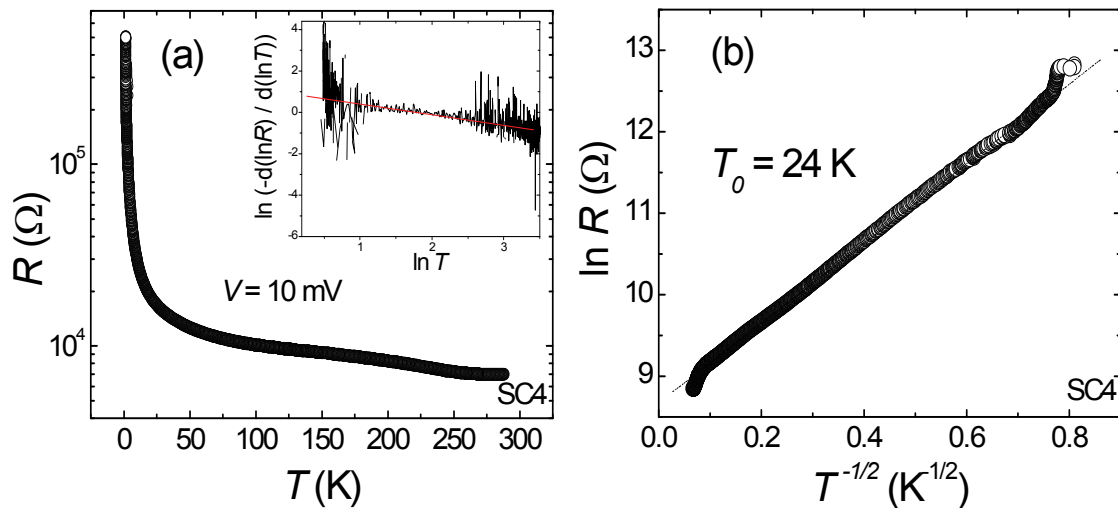


Fig.III-1 : (a) mesure de la résistance de SC4 en fonction de la température.
En insert : extraction du coefficient α . (b) tracé de $\ln R$ en fonction de $T^{1/2}$.

Pour les autres échantillons, nous présentons les caractéristiques $R(T)$ directement tracées suivant la loi universelle décrivant les $R(T)$ dans le régime de blocage de Coulomb [MULLER]:

$$R(T) = R_0 \exp[(T_0/T)^\alpha] \quad \text{éq.(III-1)}$$

avec $\alpha = 1/2$. Il est à noter que les mesures sur P2 ont présenté des pics sur les $R(T)$ vers 77 K, rendant impossible l'extraction des valeurs expérimentales. L'origine de ce comportement n'est pas encore expliquée et d'autres mesures sont nécessaires afin de vérifier si cela est une caractéristique propre de ce genre d'échantillons, où bien reliée à la qualité du dépôt. Toutes les autres caractéristiques des échantillons (tous les super-cristaux et P1) suivent bien l'éq.III-1 (voir Fig.III-1 et III-2). Les valeurs de température d'activation T_0 sont regroupées dans le tableau III-1. Auparavant nous avons estimé la valeur de l'exposant critique α , celui-ci correspondant à la pente de la courbe $\ln(-d(\ln R)/d(\ln T))$ tracée en fonction de $\ln T$ (voir insert de la Fig.III-1-(a)). Pour l'ensemble de ces systèmes, une valeur de $\alpha = 1/2$ a été estimée sur une gamme de température relativement large. L'insert de la Fig.III.1 (a) montre un exemple de ce tracé pour l'échantillon SC4.

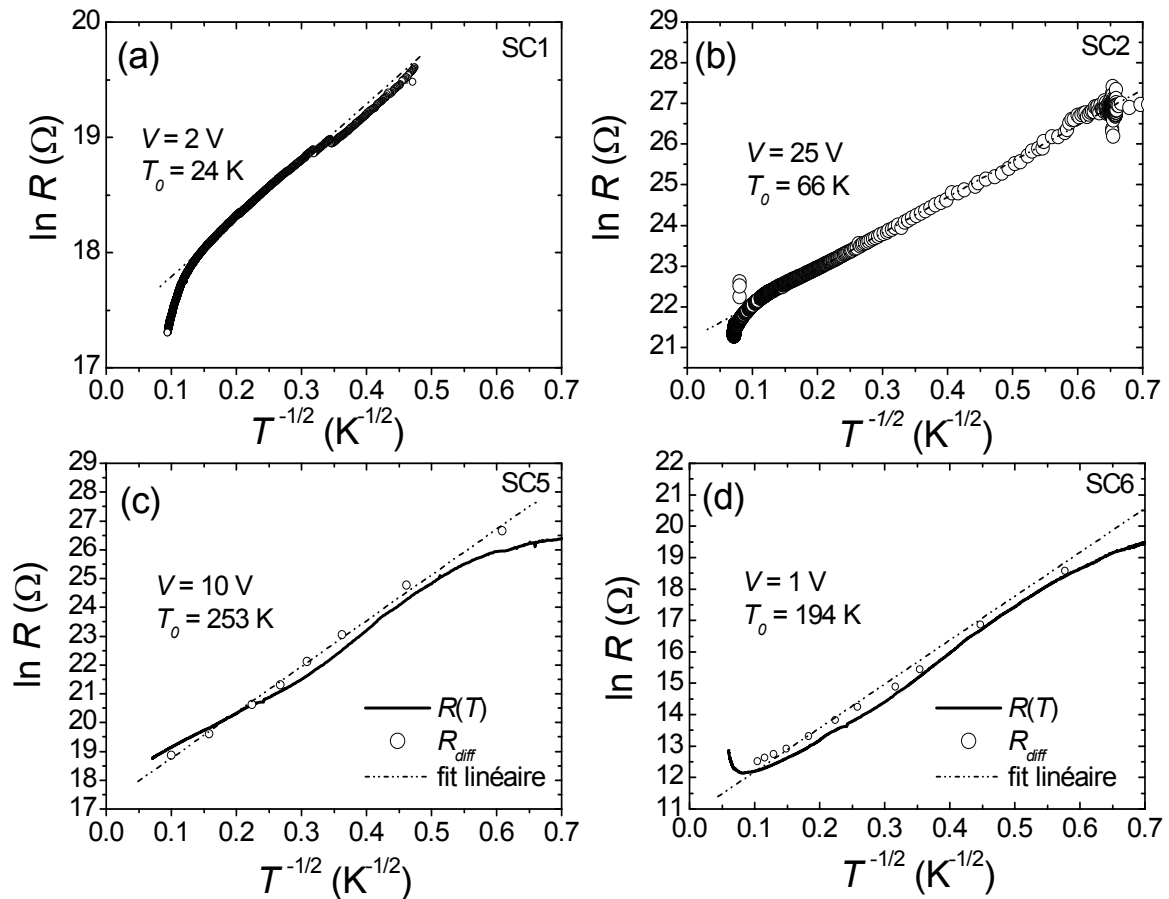


Fig.III-2 : tracé de $\ln R$ en fonction de $T^{-1/2}$ pour (a) SC1 (b) SC2 (c) SC5 (d) SC6.

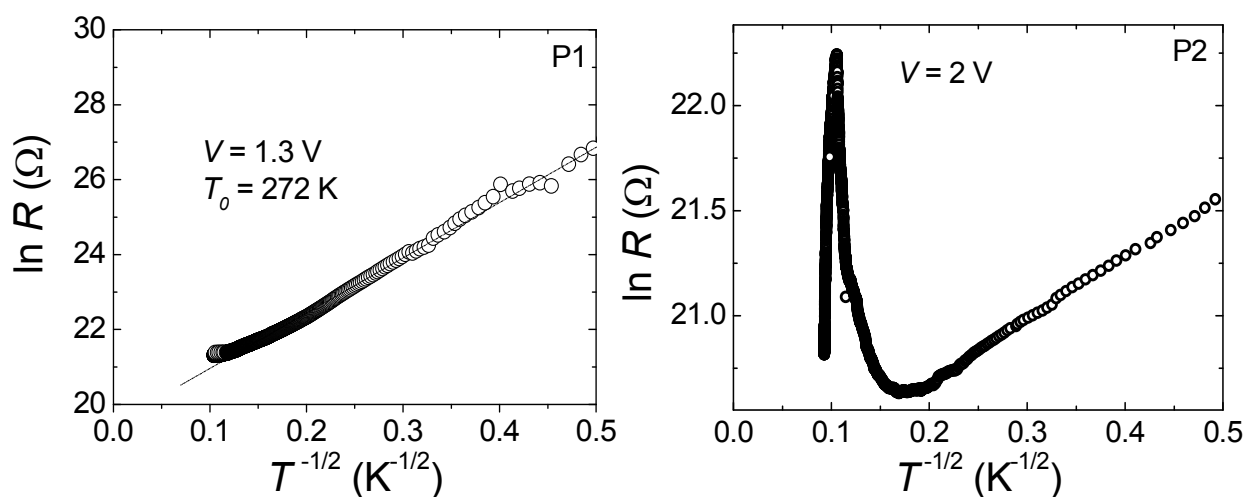


Fig.III-3 : tracé de $\ln R$ en fonction de $T^{-1/2}$ pour (a) P1 (b) P2.

Pour les échantillons SC5 et SC6, nous avons mesuré la courbe $R(T)$ avec une tension appliquée de 10 V et 1 V, respectivement (courbe en trait continu). Nous avons comparé cette mesure directe à la $R(T)$ reconstruite à partir des $I(V, T)$ (symboles). Nous pouvons voir que les

échantillon	R à l'ambiante	Tension appliquée	T_0	Domaine de validité du fit
SC1	300 k Ω	2 V	24 ± 1 K	de 4 K à 53 K
SC2	5 G Ω	25 V	66 ± 2 K	de 2 K à 102 K
SC4	8 k Ω	10 mV	24 ± 2 K	de 2 K à 157 K
SC5	100 M Ω	1 V	194 ± 3 K	de 3 K à 252 K
SC6	100 k Ω	1 V	172 ± 16 K	de 2.5 K à 97 K
P1	1 M Ω	1.3 V	272 ± 3 K	de 3 K à 72 K

Tableau III-1 : tableau récapitulatif des caractéristiques $R(T)$.

deux courbes sont en bon accord, excepté à basse température. Cette déviation provient du fait que la mesure directe de la $R(T)$ devient relativement moins précise à basse température à cause de l'inadaptation du calibre de mesure.

Tous les échantillons présentent donc un comportement typique du régime de blocage de Coulomb dans des réseaux de particules présentant du désordre ($\alpha = 1/2$). Il est cependant important de noter qu'une grande dispersion est présente entre les résistances à température ambiante de tous les super-cristaux, ainsi que sur les températures d'activation.

2/ Caractéristiques courant-tension :

L'étude des caractéristiques courant tension [$I(V)$] pour les super-cristaux et les peignes sont respectivement représentées sur la Fig.III-4 et III-5. Dans les deux cas, les $I(V)$, linéaires à

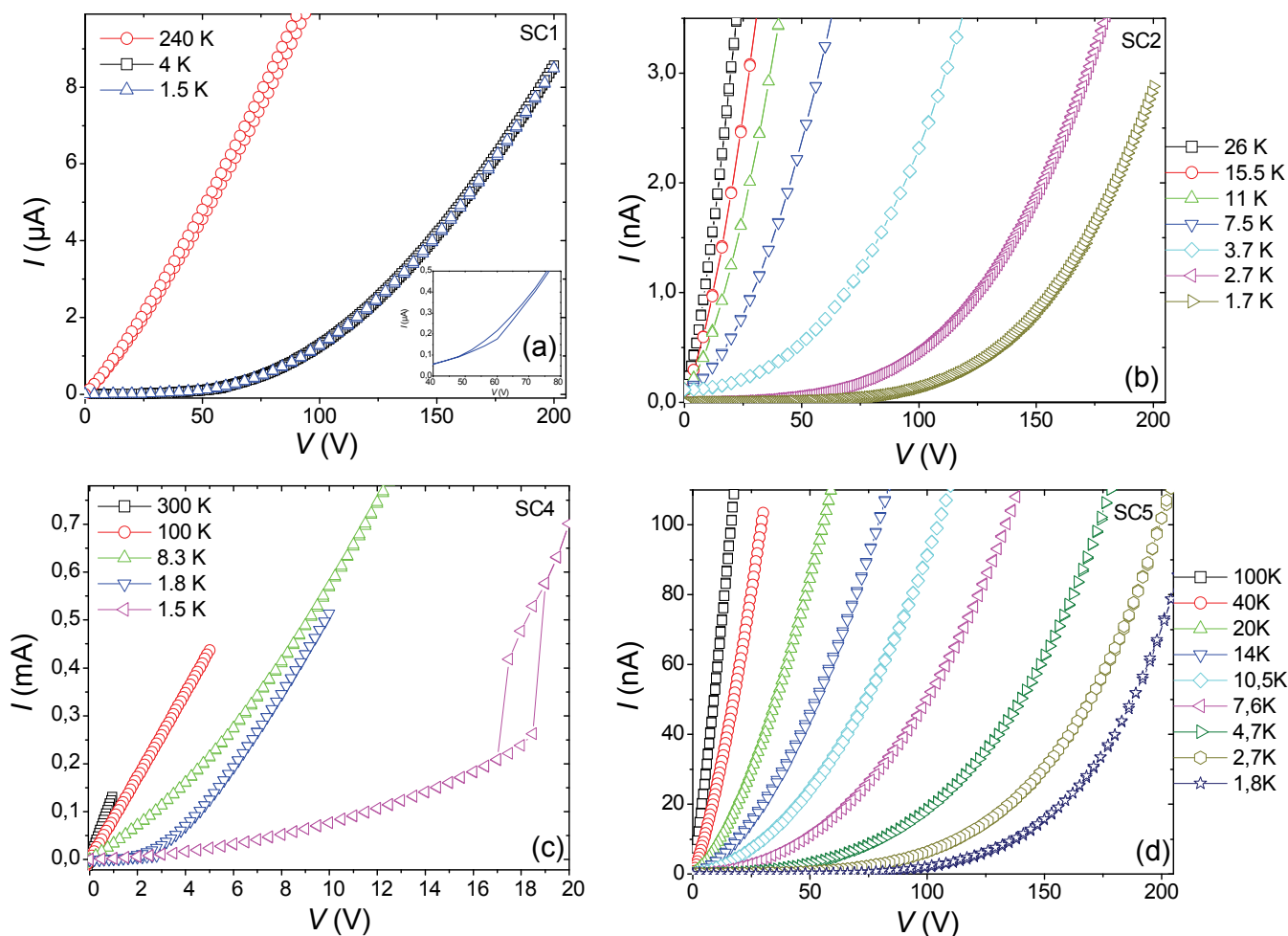


Fig.III-4 : $I(V)$ en fonction de la température pour (a) SC1 (b) SC2 (c) SC4 (d) SC5

température ambiante, deviennent non linéaires à basse température avec l'apparition progressive du blocage de Coulomb.

L'échantillon SC6 présente un comportement différent : on peut constater à basse tension l'apparition du blocage de Coulomb, mais le comportement au-delà de la tension seuil est très différent. Au lieu d'observer un décalage progressif de l'ensemble de la courbe comme sur les autres échantillons, au contraire, malgré l'ouverture du gap, le déblocage est tel que le niveau de courant est quasiment indépendant de la température sous les fortes polarisations (voir Fig.III-5). Enfin, sur les systèmes les plus conducteurs (SC1, SC4 et SC6) la transition de l'état dit « bloqué » (pas de courant qui circule au dessous de la tension seuil V_{th}) vers l'état de conducteur, se fait, dans certain cas, à très basse température, de manière très abrupte et hystérétique. Nous reviendrons dans la partie suivante sur ces deux comportements atypiques, avec une présentation plus détaillée de ces mécanismes inattendus.

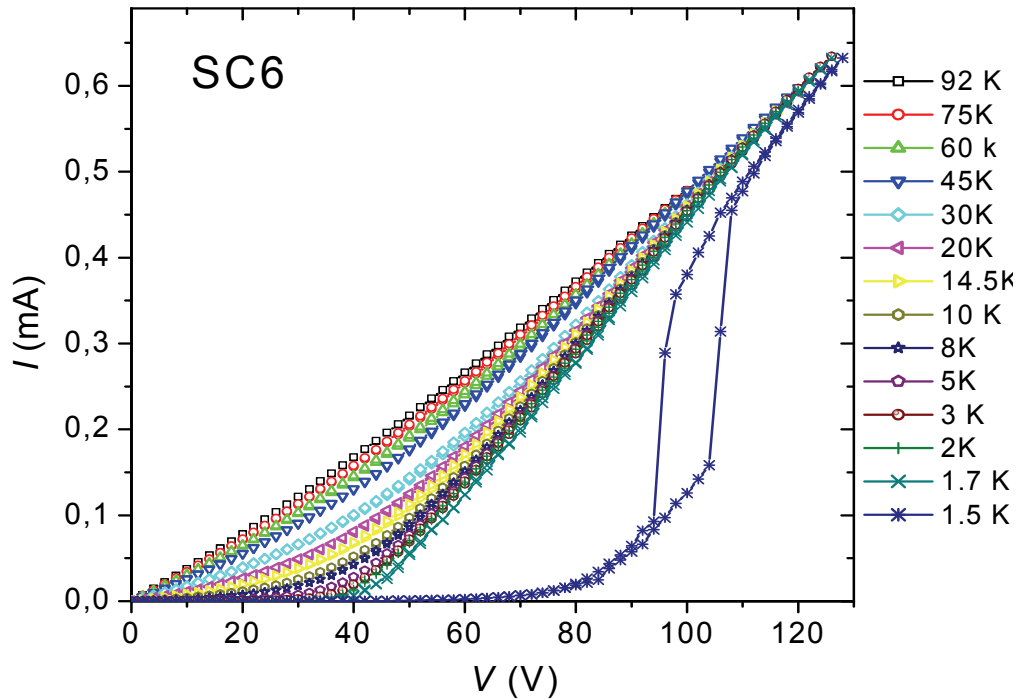


Fig.III-5 : $I(V)$ en fonction de la température pour SC6.

Pour analyser les caractéristiques $I(V)$ dans le régime de blocage de Coulomb « classique », notamment déterminer si la conduction est caractéristique de système 1D, 2D, 3D, nous utilisons la loi universelle de Middleton et Wingreen [MIDDLETON] pour des réseaux de particules :

$$I \sim (V / V_{th} - 1)^\zeta \quad \text{éq.(III-2).}$$

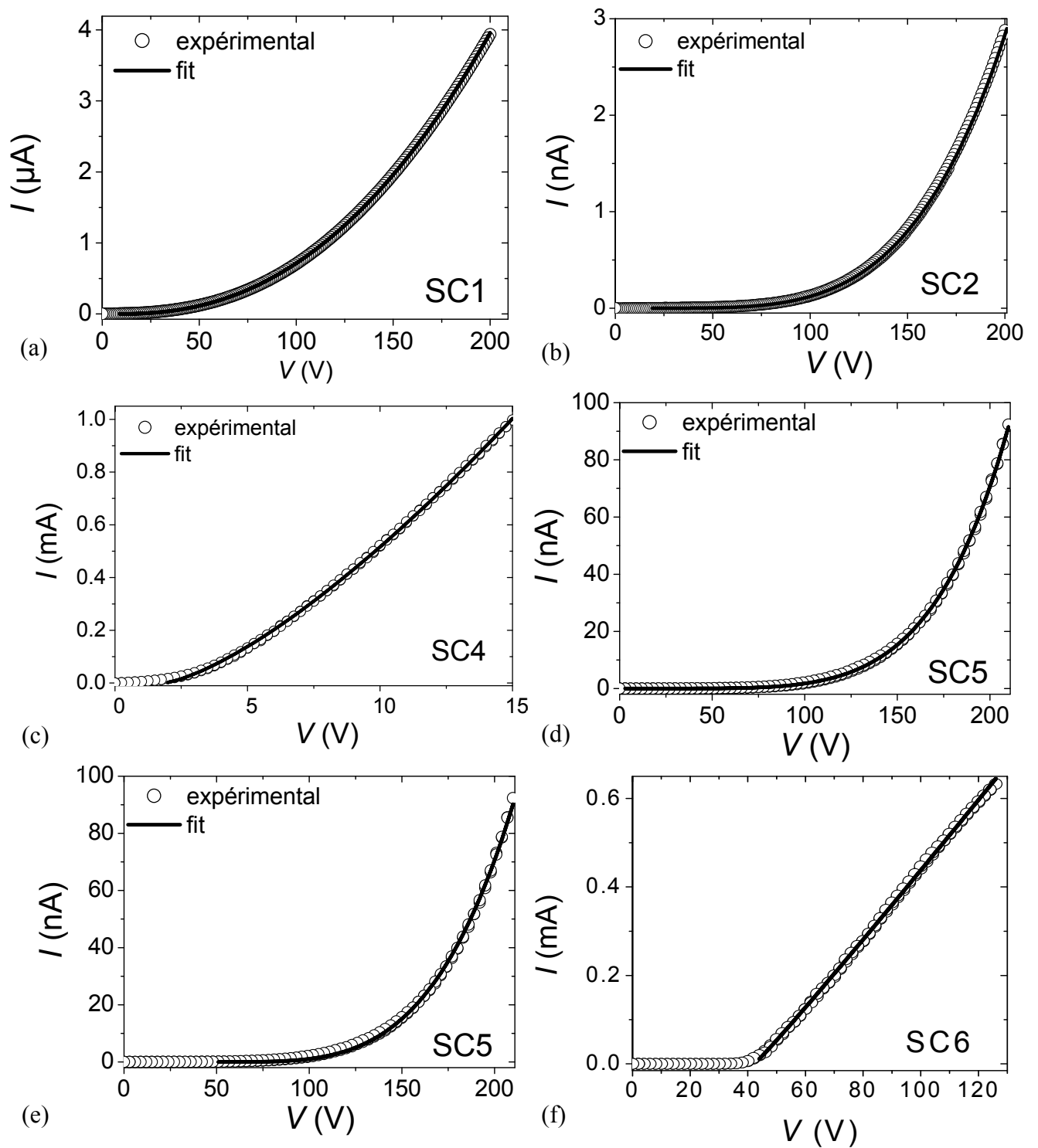


Fig.III-6 : ajustement avec le logiciel Origin des caractéristiques $I(V)$ à basse température pour (a) SC1 ($T = 1.5$ K) (b) SC2 ($T = 1.7$ K) (c) SC4 ($T = 1.5$ K) (d) SC5 ($T = 1.8$ K) (e) SC5 (en fixant V_T) (f) SC6 ($T = 2$ K).

Il est important de rappeler que cette loi ne prend pas en compte l'influence de la température, et n'est donc théoriquement valable que pour une température nulle. Or dans

notre cas, les particules étant relativement grosses (diamètre moyen de l'ordre de 15 nm), la condition $k_B T \ll E_C$ restreint l'étude à une gamme de température très étroite. Par conséquent, seules les $I(V)$ à la plus basse température seront ajustées suivant cette loi (voir Fig.III-6 et III-7). Plusieurs méthodes permettent d'extraire les paramètres caractéristiques de cette loi. En particulier, le tracé de la grandeur $I dV / dI \propto (V - V_{th}) / \zeta$ permet d'obtenir les deux paramètres expérimentaux de la tension seuil V_{th} et de l'exposant ζ caractérisant la dimensionnalité. Le coefficient $1/\zeta$ correspond à la pente de la partie linéaire de cette courbe et la grandeur $-V_{th} / \zeta$ est estimée en extrapolant la partie linéaire à $V = 0$. L'autre moyen permettant de déterminer les paramètres expérimentaux est d'ajuster directement la courbe $I(V)$. Les deux méthodes donnent des résultats similaires aux incertitudes près. Nous opterons donc pour la deuxième méthode car elle permet d'obtenir facilement une incertitude plus précise, même si, dans un cas (pour SC5), plusieurs jeux de paramètres permettent de reproduire la $I(V)$ expérimentale (voir Fig.III-6(d) et (e)). Dans ce cas particulier, il

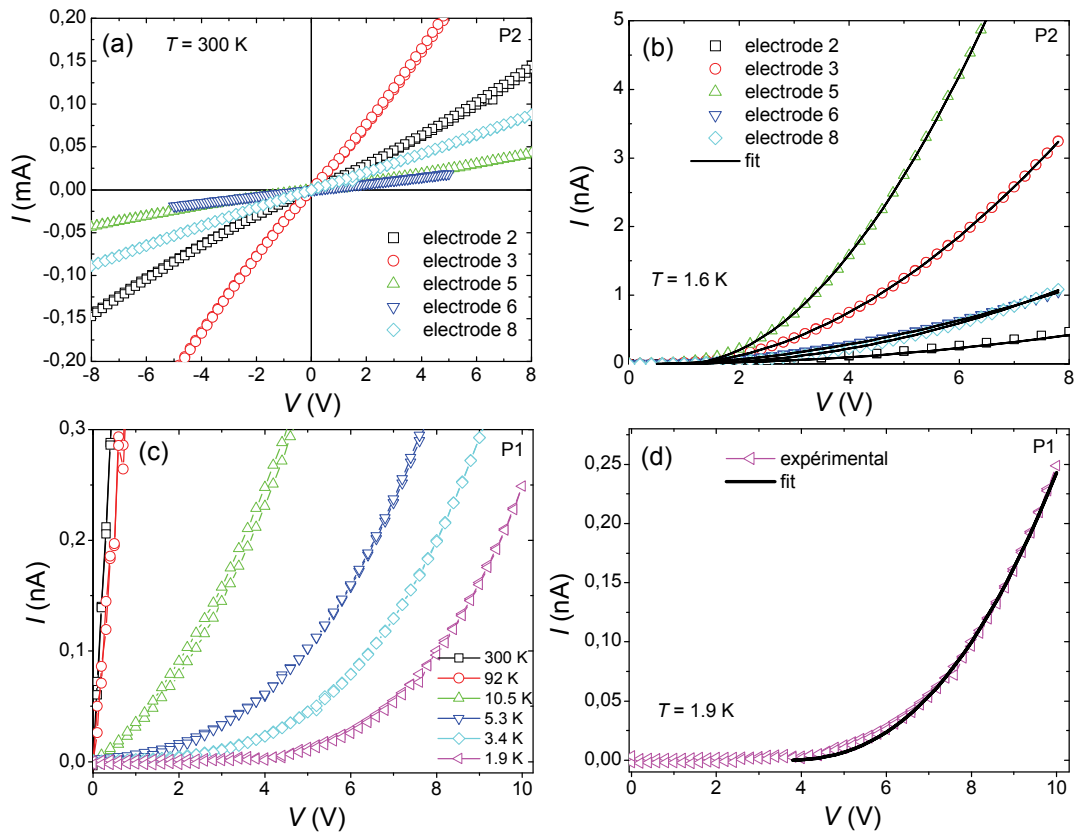


Fig.III-7 : $I(V)$ des particules déposées (a) P2 à $T = 300K$ (b) ajustements avec Origin pour P2 à $T = 1.6 K$ (c) $I(V,T)$ pour P1 (d) ajustement avec Origin pour P1 à $T = 1.9 K$

devient nécessaire de déterminer au préalable ζ et V_{th} en utilisant la première méthode avant d'affiner ces paramètres en ajustant la courbe $I(V)$. [BLACK] [PARTHASARATHY01]. Les valeurs de V_{th} et ζ sont rassemblées dans le tableau III-2 pour les différents échantillons.

Une étude similaire a été réalisée sur les échantillons préparés sur des peignes. La figure III.7 présente les résultats obtenus sur les différents peignes de l'échantillon P2. On peut observer la dispersion dans la résistance des différents peignes. A basse température, les comportements sont quasi similaires au niveau de courant près. La Figure III.7 présente également l'évolution des $I(V)$ avec la température, avec l'ouverture progressive du gap. Les courbes $I(V)$ mesurées à basse température ont été ajustées selon le même protocole que pour les super-cristaux. Les paramètres sont rassemblés dans le tableau III.2

3/ interprétations et discussions des résultats :

Hormis pour l'échantillon P2, la dépendance en température des courbes de résistivité suit l'éq.(III.1) avec un exposant $\alpha = 1/2$, caractéristique de systèmes présentant du désordre. Ces mesures illustrent le fait que, quelle que soit la qualité de l'organisation des particules (peu ou pas de désordre structural, par exemple pour les super-cristaux), il existe toujours une quantité non négligeable de désordre de charge. On s'attend néanmoins, pour les deux types de réseaux (super-cristaux et peignes) à des valeurs bien distinctes d'énergie de charge ou de température d'activation, étant donné que ces dernières dépendent de la dimensionnalité (plus précisément du nombre de voisins) du système. D'après Black et collaborateurs,[BLACK] [LAIKHTMANN] l'énergie de charge peut être estimée par :

$$E_C = e^2 / 2C$$

$$\text{avec } C = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r N R \ln (1 + 2 R / L) \quad \text{éq.(III-3)}$$

N est le nombre de premiers voisins entourant une particule. D'après les images TEM, le rayon moyen des particules est estimé à $R = 7.5 \pm 0.5$ nm et la distance entre particules à $L = 2.0 \pm 0.5$ nm. Dans le cas des supercristaux, avec un nombre de voisin de $N = 12$ (pour un réseau 3D fcc), le calcul conduit à une température d'activation $T_0 = 39 \pm 7$ K, en prenant une constante diélectrique relative $\epsilon_r = 2.2$ pour les barrières organiques [BLACK]. Cette valeur correspond bien à celle mesurée pour SC2 et SC4. Dans le cas de SC1, où les particules sont de plus grand diamètre (25 nm), la température d'activation T_0 se réduit à 20 ± 5 K, en bon accord avec celle mesurée.

Pour le cas des systèmes déposés, le nombre de voisins décroît à $N = 4$ dans le cas d'une monocouche, ce qui donne une énergie de charge $T_0 = 127 \pm 7$ K. D'après le tableau III-1, seuls SC1 et SC4 sont en accord avec les estimations dans le cadre de réseaux 3D. Dans le cas des peignes, la valeur expérimentale de T_0 (272 K) est supérieure à celle estimée pour une monocouche. On peut supposer que ces différents écarts des données expérimentales proviennent d'une distribution plus élevée des distances entre particules, ce qui expliquerait également les variations observées sur les résistances mesurées à température ambiante, même si la véritable origine n'est, pour le moment, pas encore clairement identifiée.

Le tableau III-2 répertorie les différentes valeurs caractéristiques du régime de blocage de Coulomb dans les assemblées de particules. On observe une fois encore, une grande dispersion sur toutes les mesures, aussi bien sur V_{th} que sur l'exposant ζ . En particulier, même si aucune valeur théorique n'a été calculée pour ζ dans un réseau tridimensionnel, on peut s'attendre à obtenir des valeurs supérieures à celle prédites pour les réseaux 2D ($\zeta = 5/3$) [MIDDLETON]. Seuls les super-cristaux SC2 et SC5, avec des exposants supérieurs à 3 semblent corroborer cette supposition. Ces valeurs de ζ sont en accord avec de précédentes observations expérimentales effectuées sur des clusters 3D [ANCONA] [FAN] et sur des multi-couches [LEBRETON]. Néanmoins, les super-cristaux SC4 et SC6 possèdent des exposants de valeur inférieure qui seraient plutôt propres à des conductions de type 2D ou 1D. Dans ces cas, on peut alors envisager un courant circulant à la surface des super-cristaux, ou des chemins de conductions 2D ou 1D favorisés. Cependant, il convient d'être prudent dans le cas de ces deux échantillons. En effet, leur comportement est linéaire à forte polarisation au delà du gap de Coulomb, et on constate un comportement pratiquement métallique dans le cas de SC6 au dessus du gap (Cf partie suivante). Par conséquent, il est normal que l'exposant soit plus proche de $\xi = 1$.

Les mesures sur les peignes semblent être plus typiques de réseaux de particules. La dispersion sur les résistances est relativement plus faible que dans le cas de super-cristaux (1 M Ω à l'ambiante pour P1 et entre 25 k Ω et 430 k Ω pour P2). Les valeurs de ζ sont du même ordre de grandeur, dans l'intervalle [1.81 ; 2.37]. Même si cela reste supérieur à la prédiction théorique de 5/3, ces valeurs sont en accord avec celles reportées pour des réseaux bidimensionnels de nanoparticules [ANCONA] [BEECHER1] [BEECHER2] [BLACK] [PARTHASARATHY01] [PARTHASARATHY04] et confirment le caractère 2D des dépôts de nanoparticules sur substrat, observé par MEB.

Échantillon		V_{th}	ζ
SC1		$8.0 \pm 0.4 \text{ V}$	2.33 ± 0.06
SC2		$17.3 \pm 1.2 \text{ V}$	3.94 ± 0.03
SC4		$1.8 \pm 0.1 \text{ V}$	1.39 ± 0.01
SC5		entre $0.1 \pm 4.1 \text{ V}$ et $79.4 \pm 6.3 \text{ V}$	entre 5.31 ± 0.10 et 3.81 ± 0.03
		50 V (fixé)	3.80 ± 0.03
SC6		$42.3 \pm 0.3 \text{ V}$	1.04 ± 0.01
P1		$3.6 \pm 0.3 \text{ V}$	2.37 ± 0.11
P2	électrode 2	$0.00 \pm 0.21 \text{ V}$	2.12 ± 0.02
	électrode 3	$0.80 \pm 0.02 \text{ V}$	1.87 ± 0.01
	électrode 5	$0.99 \pm 0.03 \text{ V}$	1.90 ± 0.01
	électrode 6	$0.40 \pm 0.05 \text{ V}$	1.81 ± 0.02
	électrode 8	$0.80 \pm 0.09 \text{ V}$	2.01 ± 0.04

Tableau III-2 : récapitulatif des valeurs caractéristiques des $I(V)$ expérimentales.

II. Propriétés atypiques liées au régime de blocage de Coulomb :

Nous venons de voir les propriétés électroniques classiques des réseaux de nanoparticules de FeCo dans le régime de blocage de Coulomb. Pour certains super-cristaux (SC1, SC4 et SC6), notamment les plus conducteurs, le passage du régime bloqué vers le régime conducteur devient hystérétique à très basse température (voir Fig.III-4 et III-5). Dans cette partie, nous détaillons cette transition entre ces deux modes de conduction en nous appuyant sur les caractéristiques $I(V)$. Ensuite, nous verrons les effets du champ magnétique sur ces transitions, puis nous finirons par une discussion sur leur possible origine.

1/ Transition hystérétique entre deux modes de conduction :

À très basse température ($T < 1.8$ K), les $I(V)$ des super-cristaux SC1, SC4 et SC6 ont la particularité de devenir hystérétique (voir Fig.III-5, III-8 et III-9) : la caractéristique mesurée en tension croissante est décalée par rapport à celle mesurée en tension décroissante sur une plage de tension finie et reste rigoureusement superposée en dessous et au dessus des tensions seuils. Ces transitions sont plus ou moins marquées suivant les échantillons. Elle est particulièrement prononcée dans le cas de SC4 et SC6. Dans le cas de SC1, on observe essentiellement une inflexion sur la $I(V)$ avec un tout petit domaine hystérétique. La Fig.III-8 montre que cette transition est de plus faible amplitude et se traduit par des sauts abrupts et rapides entre les deux états de conduction. De manière générale, nous avons observé une

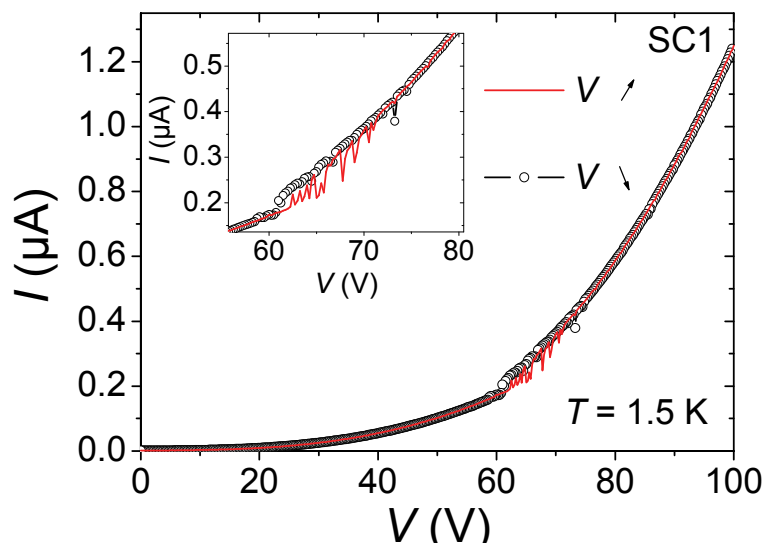


Fig.III-8 : $I(V)$ de SC1 à $T = 1.5$ K. En insert : zoom sur la partie hystérétique. La courbe en trait plein correspond à la mesure en tension croissante, les symboles, en tension décroissante.

augmentation importante du bruit au seuil de la transition, comme si le système basculait rapidement et hésitait entre les deux états de conduction.

Dans le cas de SC4 et SC6, cet hystérésis marque le passage entre deux états de conduction, d'un état résistif relatif au blocage de Coulomb, vers un état plus conducteur, voire quasi métallique pour SC6. De plus, contrairement aux $I(V)$ « classiques » de réseaux de particules dans le régime de blocage de Coulomb, le passage entre les deux modes de conduction se fait de manière très abrupte : le saut qui accompagne la transition à une tension appliquée $V = 18.45$ V (voir Fig.III-9) pour SC4, conduit à un saut de courant de 0.26 mA à 0.52 mA, soit une augmentation de 100 %.

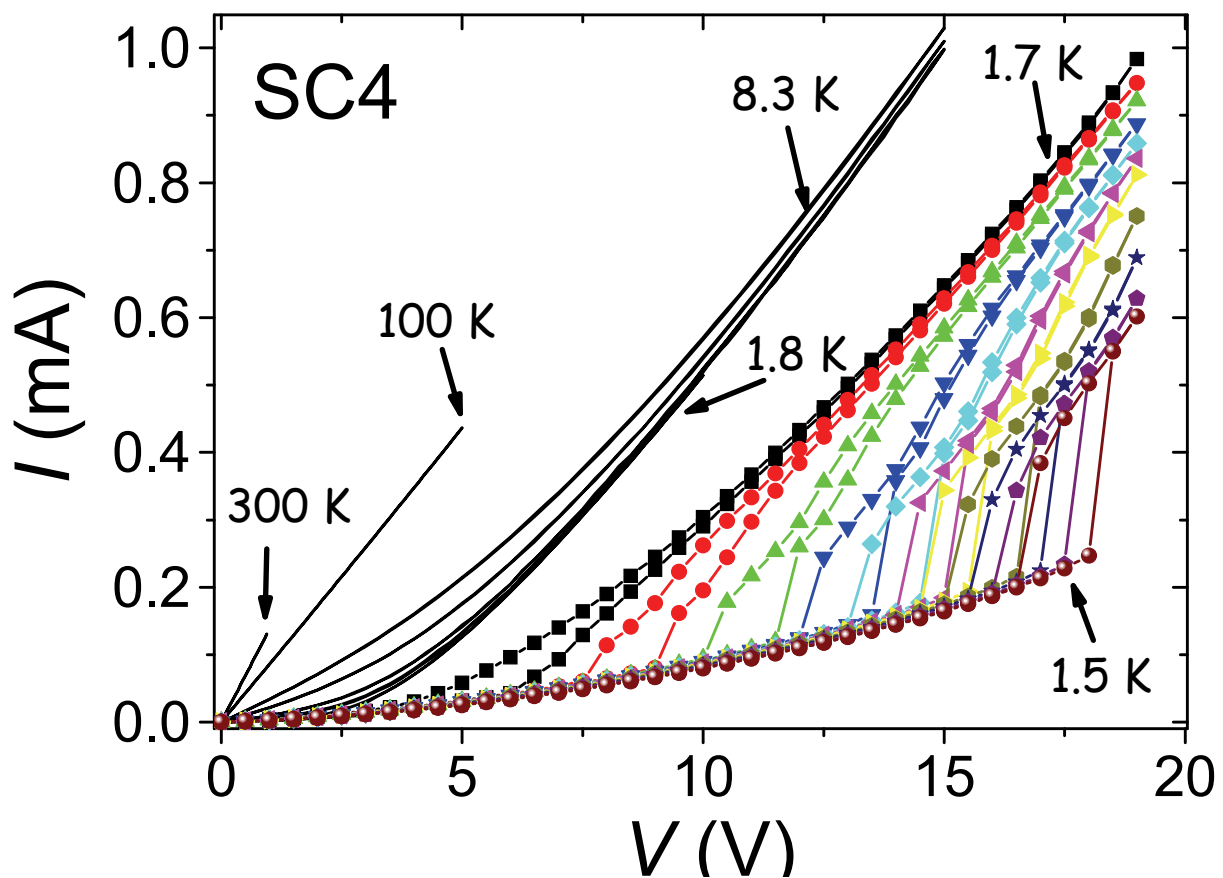


Fig.III-9 : caractéristiques $I(V)$ en fonction de la température pour SC4. Pour chaque température, les mesures sont effectuées pour des tensions croissantes puis décroissantes.

Vu la différence de niveau de courant à la transition, on peut alors définir la tension à laquelle se produit le saut comme la tension seuil V_{th} . Même s'il nous est impossible de tirer rigoureusement l'évolution de V_{th} en fonction de la température (en raison de la plage restreinte de mesure), il apparaît clairement que la tension seuil augmente beaucoup plus rapidement quand la température diminue dans le régime hystérétique que dans le régime

« classique » de blocage de Coulomb. Cet effet est essentiellement marqué pour SC4, où la tension $V_{th} = 1.8$ V à 1.8 K, passe brusquement de 6 V à 18.45 V entre 1.7 K et 1.5 K. La température critique ($T_{CR} = 1.7-1.8$ K) de transition entre les deux régimes (classique et hystérétique) s'accompagne donc également d'un saut sur la valeur de V_{th} . Cela se traduit sur les caractéristiques $I(V)$ en fonction de la température, par une zone où des couples tension-courant (V, I) ne peuvent être mesurés. La Fig.III-9 montre cet écart entre 1.8 K et 1.7 K. Ces mesures ont été réalisées avec différentes vitesses de balayage en tension. Pour les mesures présentées, cela représentait une vitesse environ de 0.5V/s. La réduction de cette vitesse d'un facteur 10 n'a pas induit de changement significatif, hormis une meilleure définition de l'hystérésis (voir Fig.III-10). On peut constater que les transitions sont fortement marquées pour cet échantillon et se réalisent en une seule étape.

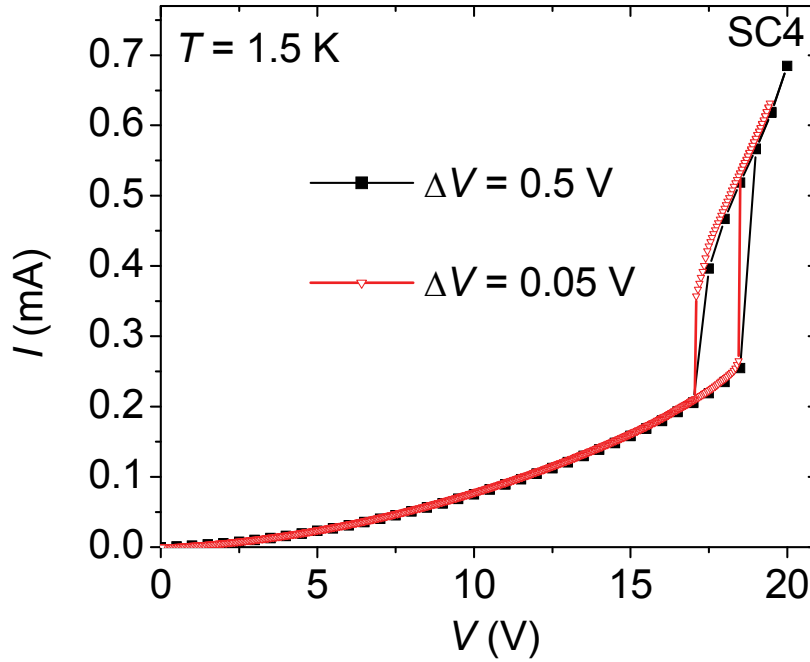


Fig.III-10 : caractéristique $I(V)$ pour SC4 à $T = 1.5$ K. En noir, rampe rapide de tension et en rouge, rampe dix fois plus lente. Les symboles correspondent aux point mesurés.

Pour l'échantillon SC6, les caractéristiques $I(V)$ mesurées à $T = 1.6$ K (voir Fig.III-5) témoignent des phénomènes de saut de courant précédemment observés sur SC1 et SC4. Dans le cas de SC1 (voir Fig.III-8), ce saut de courant est moindre (30 %) mais reste néanmoins non négligeable et observable. Cependant, dans le cas de SC6, l'amplitude du saut est beaucoup plus importante avec un courant passant de 0.2 μ A à 6 μ A, pour $V = 37.5$ V, soit une augmentation de 2900 % (voir Fig.III-18). De plus, la zone de couples (V, I) inaccessibles

lors du passage du régime « classique » vers le régime hystérétique est nettement plus marquée cette fois. Le tracé du logarithme de I en fonction de V sur la Fig.III-11 (a) illustre cette observation. Pour $V > 40$ V, plus d'une décade sépare les courants quand T passe de 1.8 K à 1.7 K.

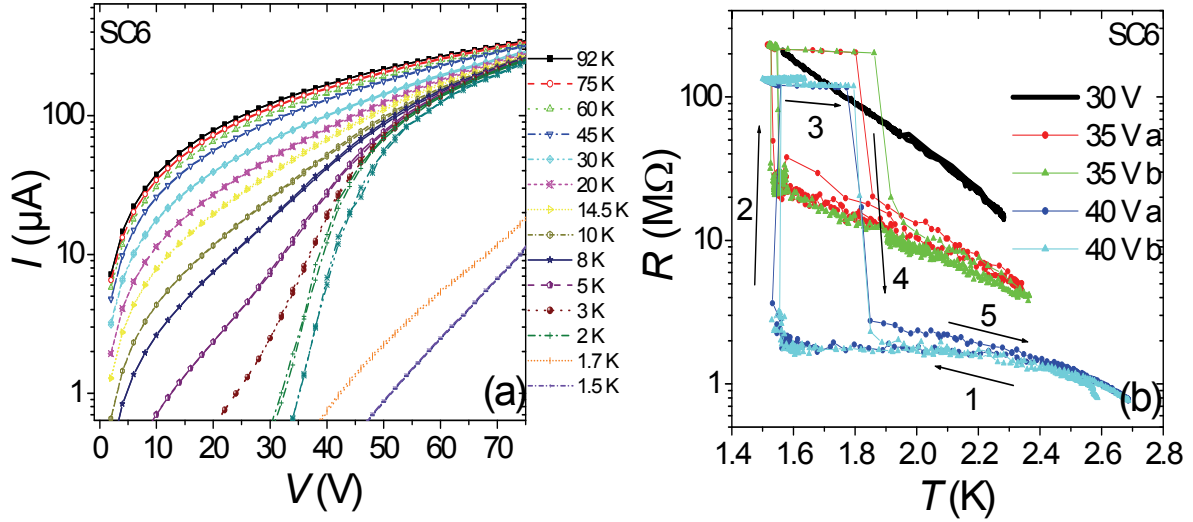


Fig.III-11 : mesures de SC6 dans le régime hystérétique (a) $\ln I$ en fonction de V à différentes températures (b) cycles $R(T)$ à différentes tensions, la lettre « a » et « b » désignent l'ordre chronologique des expériences.

La transition hystérétique entre les deux régimes de conduction et cette zone inaccessible ont pu également être caractérisées par des mesures de $R(T)$ (voir Fig.III-11(b)). Dans ces expériences, une tension est appliquée (30 V, 35 V et 45 V), puis la température est diminuée et augmentée successivement. Les cycles faits sous une tension de 35 V et 40 V ont été répétés deux fois. Quand $V = 30$ V, la résistance de l'échantillon augmente de manière normale quand la température décroît et diminue réversiblement quand la température remonte. Cependant pour $V = 35$ V et 40 V, la variation de R devient hystérétique. Ces mesures rendent compte de la zone de saut visible sur les $I(V)$ de la Fig.III-11 (a) (à partir de 30 V). Au début du cycle (descente en température), la résistance est donnée par l'état conducteur jusqu'à ce que cette zone de saut apparaisse. Le système transite alors sur le mode de conduction plus résistif.

On peut également vérifier la présence de deux modes de conduction sur le tracé des résistances ou des résistances différentielles en fonction de la tension ou de la température.

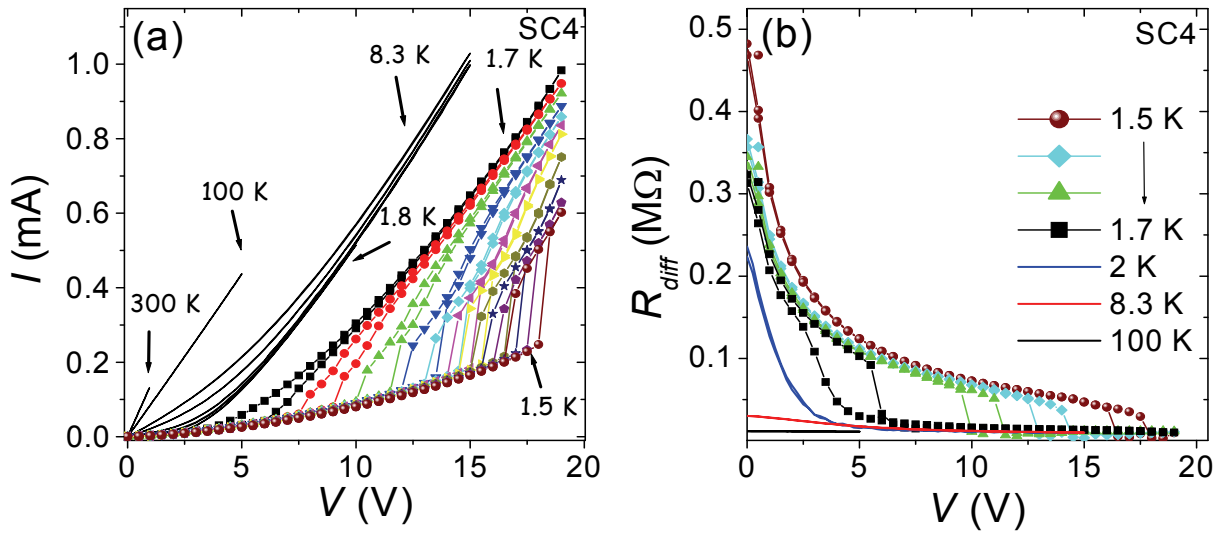


Fig.III-12 : (a) $I(V)$ de SC4 en fonction de la température (b) tracé de la résistance différentielle en fonction de la tension pour diverses températures.

Ces courbes ont été obtenues à partir des mesures $I(V)$. La Fig.III-12 (b) montre la variation de la résistance différentielle de l'échantillon SC4 en fonction de la tension appliquée, pour différentes températures. On peut constater, dans le cas présent, que l'ensemble des courbes dans l'état conducteur converge vers un mode unique, caractéristique de cet état. Enfin, dans le domaine de température en dessous de 1.7 K, cette courbe illustre bien la transition entre deux états bien définis par deux caractéristiques, relevant soit de l'état bloqué, soit de l'état conducteur.

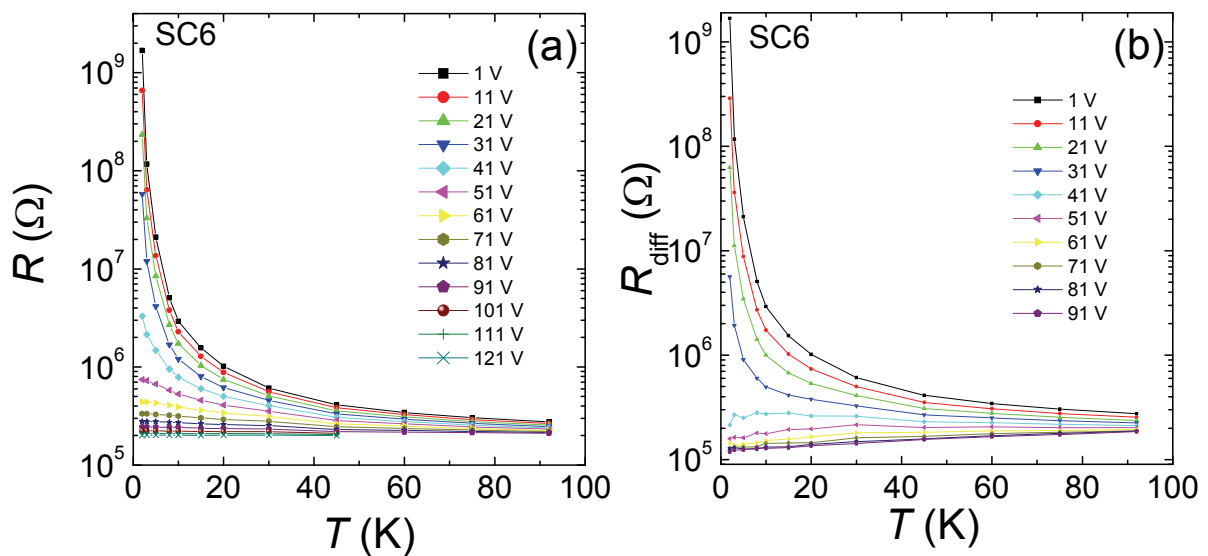


Fig.III-13 : (a) $R(T)$ extraites des $I(V)$ à différentes tensions (b) résistances différentielles extraites des $I(V)$ à différentes tensions.

La Fig.III-13 illustre la variation de la résistance ou de la résistance différentielle en fonction de la température pour SC6. Nous pouvons constater le changement de comportement en fonction de la tension appliquée : alors qu'à basse tension la résistance croît rapidement en raison de l'ouverture du gap, la résistance mesurée à forte tension reste constante. Celle-ci tend même à décroître, ce qui met en évidence un comportement de type métallique.

2/ effet du champ magnétique sur la transition hystérétique :

Nous nous sommes intéressés à l'influence du champ magnétique sur ces comportements atypiques, en particulier sur le régime hystérétique. Afin d'étudier cette influence, nous avons mesuré les $I(V)$ sous champ magnétique et les caractéristiques $R(H)$. Cette influence est représentée sur les figures suivantes. Nous commençons par décrire la dépendance en fonction du champ magnétique de l'hystérésis sur les $I(V)$ de SC4. Celui-ci induit un décalage de l'hystérésis présente sur les $I(V)$, vers les basses tensions, et donc de diminuer la valeur de la tension seuil (voir Fig.III-14 (a)). De plus, la partie haute de l'hystérésis (tensions décroissantes et caractéristique de l'état plus conducteur) se décale également tout en gardant le même comportement qu'à champ magnétique nul. Cependant la résistance différentielle reste constante (voir figure III.12 (b)), montrant que le mode de conduction semble rester le même au dessus, dans le domaine 'conducteur'. On peut vérifier que la transition de l'état bloqué vers l'état conducteur peut être déclenché par un champ magnétique, en se plaçant à une tension de polarisation constante inférieure à V_{th} (dans la partie basse de l'hystérésis, *i-e* dans l'état résistif). La Fig.III.-14 illustre ce processus. Plus la tension appliquée est éloignée de V_{th} , plus le champ magnétique appliqué doit être grand. Par exemple, la Fig.III-14 (b) montre que, pour $V_{th} = 18.45$ V à $T = 1.5$ K (SC4) et pour une tension appliquée de 18.43 V, la transition est induite pour un champ magnétique de 70 mT. Ce même résultat peut être obtenu pour une tension de 18.2 V, mais d'après la Fig.III-14 (a), la transition ne sera possible que pour un champ appliqué supérieur à 4.4 T. La Fig.III-14 (b) corrobore cette hypothèse avec une transition de l'état résistif vers l'état conducteur pour un champ magnétique de 5 T. Ces transitions présentées sont irréversibles, c'est-à-dire qu'une fois que le système transite sur son état résistif, le retour se fait sur ce même mode de conduction (voir Fig.III-14 (b) pour $V = 18.43$ V).

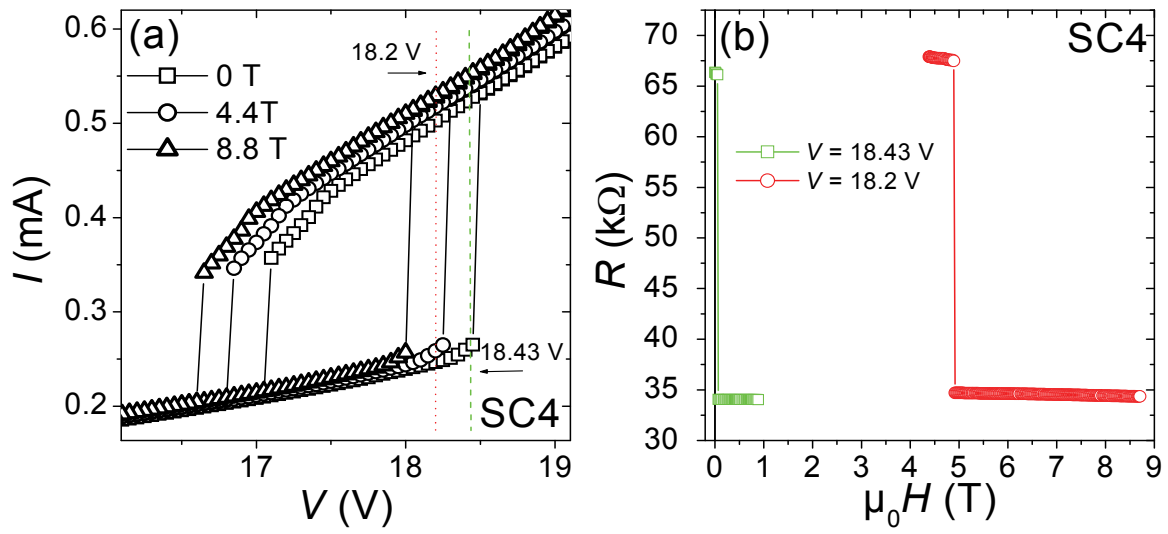


Fig.III-14 : (a) $I(V)$ sous champ magnétique dans le régime hystérétique pour SC4 (b) $R(H)$ pour des tensions inférieures à la tension seuil de saut.

On peut vérifier sur le diagramme (H, V) , la correspondance des tensions et des champs magnétiques critiques dans les modes de mesure (voir Fig.III.-15).

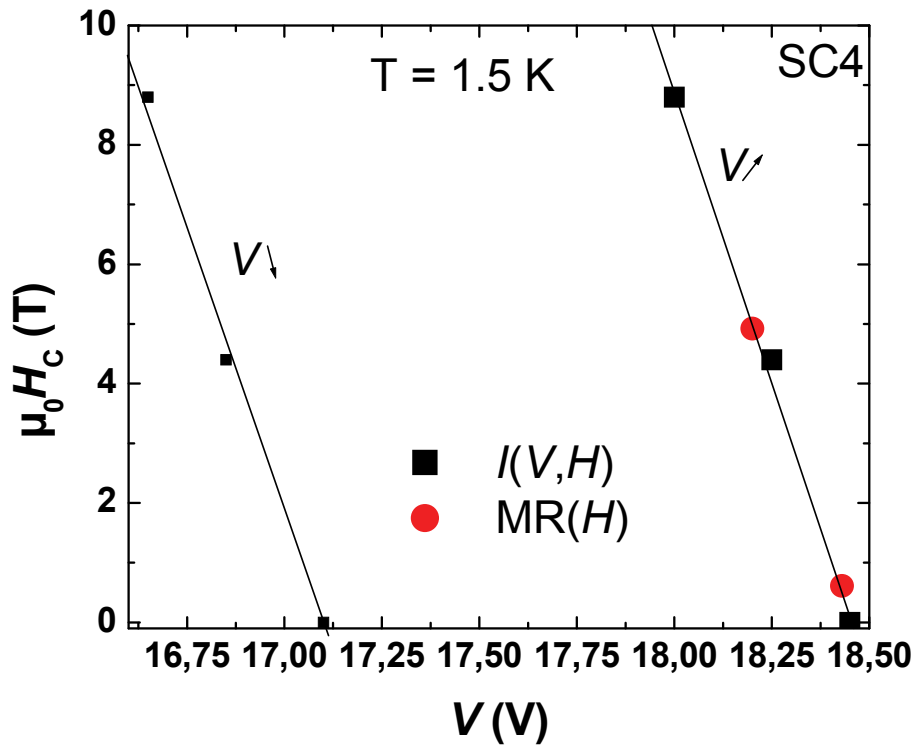


Fig.III-15 : diagramme représentant la dépendance des tensions seuils et champs magnétiques critiques nécessaires pour induire la transition (échantillon SC4).

Dans certains cas, il a été possible d'observer des transitions réversibles (voir Fig.III-16 et III-17). Pour SC4, cette observation n'a pu être effectuée que seulement à une température un peu supérieure à 1.5 K, plus précisément à 1.8 K, température à laquelle l'hystérésis commence à apparaître et reste peu prononcée (voir Fig.III-16 (a)). Pour $V = 2$ V, il existe deux niveaux de courant $I = 5.58 \mu\text{A}$ dans l'état résistif et $I = 9.76 \mu\text{A}$ dans l'état conducteur. Le cycle $R(H)$ sur la Fig.III-16 (b) démontre le passage entre ces deux états de résistivité. La courbe illustre bien le passage entre deux états de résistivité. Ce processus, comme pour les $I(V)$ et les $R(T)$, est hystérétique.

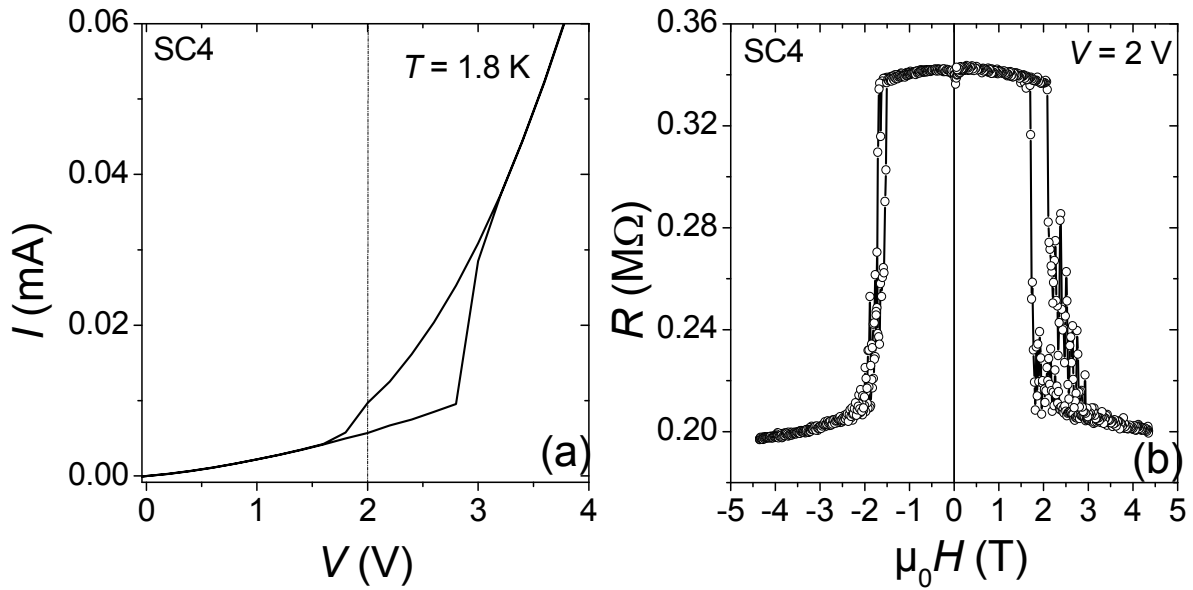


Fig.III-16 : (a) $I(V)$ à $T = 1.8$ K pour SC4 (b) $R(H)$ à $T = 1.8$ K pour $V = 2$ V.

On note également un net accroissement du niveau de bruit comme cela a déjà été observé sur les $I(V)$. Ce phénomène est bien marqué, comme le présente la Fig.III-17 pour l'échantillon SC1. Des comportements similaires ont été observés sur les échantillons SC1 et SC6. Avec des amplitudes très différentes, à la mesure du changement du niveau de courant dans chacun des états.

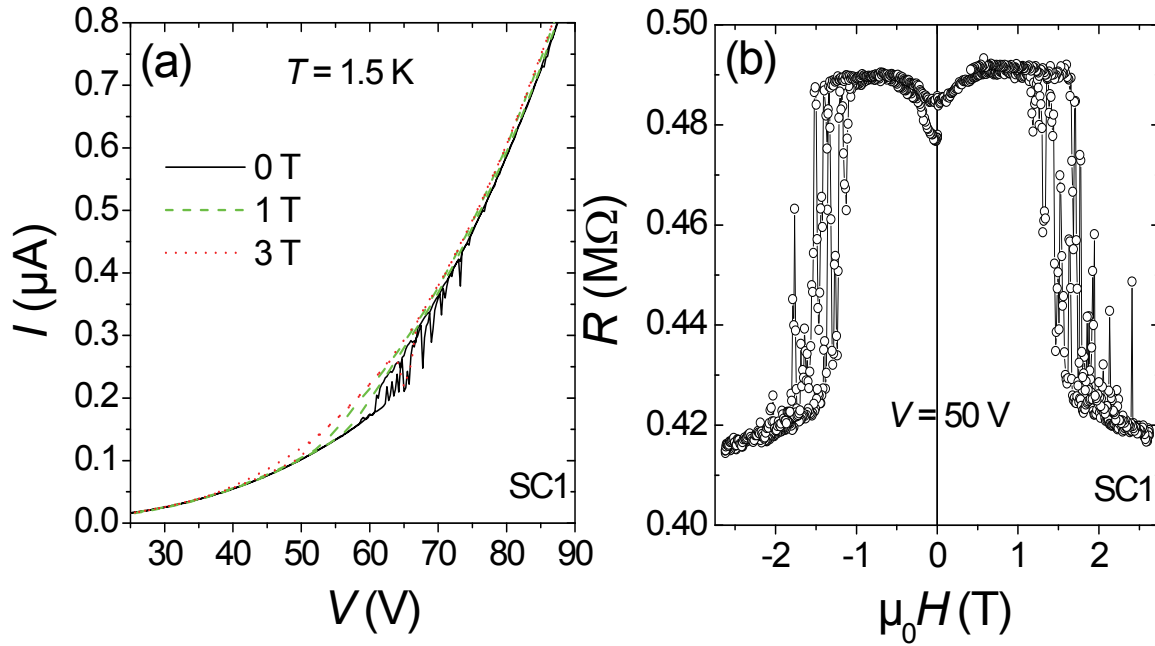


Fig.III-17 : (a) $I(V)$ à $T = 1.5$ K pour SC1 (b) $R(H)$ à $T = 1.5$ K pour $V = 50$ V.

Il est important de préciser que le caractère réversible de la transition n'est nullement corrélé à la température (transition réversible réussie à 1.5 K (voir Fig.III-17 (b)) pour SC1 et 1.8 K pour SC4 (voir Fig.III-16 (b)) mais plutôt à la taille de l'hystérésis. En effet, d'après la Fig.III-17 (a), le champ magnétique a pour effet de non seulement décaler l'hystérésis vers des tensions inférieures, mais surtout de le déplacer sans recouvrement avec l'hystérésis à champ nul. Le système n'a donc dans ce cas nul autre choix que de basculer d'un mode de conduction à l'autre. Ceci conduit alors à un nouveau mécanisme de MR directement relié au blocage de Coulomb et induit par un champ magnétique. Il est primordial de souligner que ce mécanisme n'est pas lié au magnétisme des particules puisque la transition entre les deux états et la valeur du champ à laquelle elle apparaît ne dépendent que de la tension appliquée. La transition peut être induite quelle que soit l'état magnétique du système, c'est-à-dire au dessus ou au dessous du champ de saturation.

Enfin il est intéressant de noter la présence d'un effet magnétorésistif à bas champ, avec un état fortement résistif au dessus du champ de saturation, et de 'faible' résistivité dans l'état magnétiquement désordonné. Nous reviendrons plus en détails sur les effets magnétorésistifs dans le chapitre suivant.

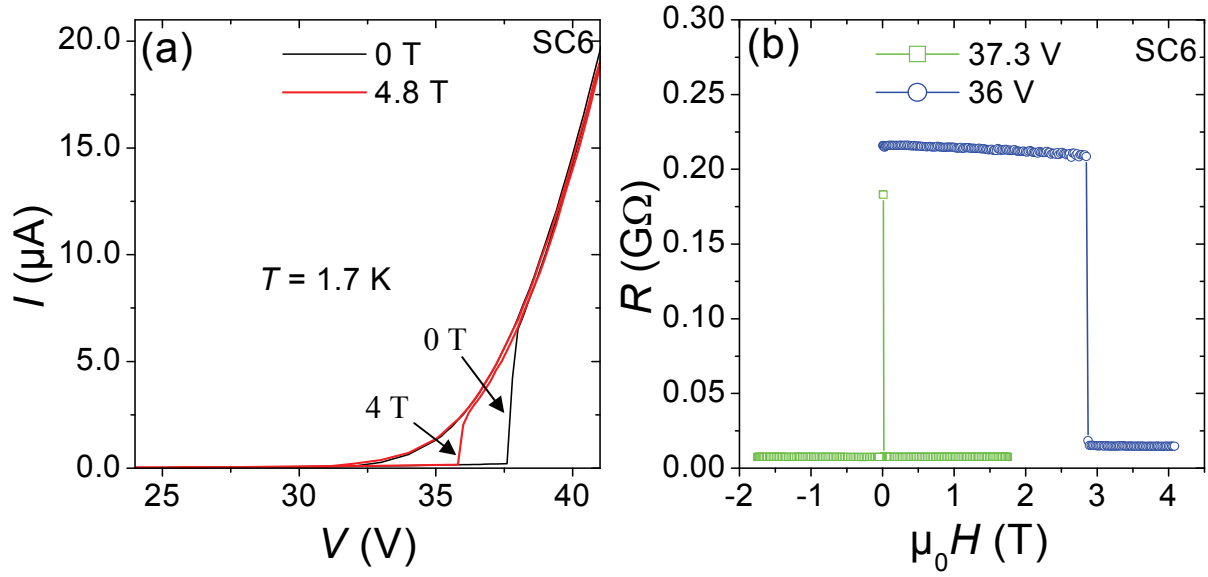


Fig.III-18 : (a) $I(V)$ à $T = 1.7 \text{ K}$ pour SC6 et différentes valeurs du champ magnétique.
(b) $R(H)$ à $T = 1.7 \text{ K}$ pour $V = 36 \text{ V}$ et 37.3 V .

3/ Discussion et interprétation des résultats :

Le régime hystérétique observé en dessous de la température critique T_{CR} (1.8 K) n'a jamais été observé dans des réseaux de nanoparticules. Des effets similaires ont été rapportés dans des assemblées de nano-bâtonnets de CdSe [ROMERO], mais aucun lien avec le régime de blocage de Coulomb n'a été établi, puisque les nano-objets qui le constituent présentent un volume important (alors que ces effets ont été observés à haute température). Des caractéristiques $I(V)$ hystérétiques ont également été mesurées sur des jonctions moléculaires. Toutefois, les tensions auxquelles ces transitions apparaissent sont de l'ordre du volt sur une ou quelques molécules, ce qui semble relativement excessif compte tenu du nombre de particules mesurées (~ 30000). Nous pouvons également ajouter que ces hystérésis ne sont pas dus à de possibles échauffement locaux vu les niveaux de courant qui circulent à travers les super-cristaux ($\sim 0.1 \text{ mA}$) pour deux raisons. La première est que si cette hypothèse était à l'origine des sauts de courant, cela se produirait de manière plus progressive. De plus, nous avons vérifié qu'en appliquant une tension légèrement inférieure à la tension seuil, juste avant la transition, le système se révélait stable durant plusieurs dizaines de minutes, i-e, le système reste sur l'état résistif. Par contre, dès que la tension appliquée devient supérieure à V_{th} , la transition vers l'état conducteur est induite instantanément.

Dans notre cas, le nouveau mécanisme de MR n'est qu'une conséquence des propriétés électroniques des super-cristaux et du régime de blocage de Coulomb. Nous pensons en

particulier, à la manifestation d'effets collectifs dus au fort couplage électrostatique entre les particules. Dans ces conditions de fort couplage, des phénomènes d'avalanches et d'hystérésis sur les $I(V)$ ont été prédits par la théorie de Middleton et Wingreen [MIDDLETON], bien que les auteurs n'aient délibérément pas développé ce cas. Les prédictions théoriques de Sverdlov et collaborateurs [SVERDLOV] ont cependant décrit ces phénomènes d'avalanches dans des réseaux de particules fortement corrélées. L'extrapolation de leurs calculs sur les réseaux de la taille des super-cristaux mesurés dans nos études conduit à des probabilités et des sauts de courants importants.

Le rôle du désordre et de ces couplages électrostatiques ont également fait l'objet d'études théoriques sur les semi-conducteurs dopés qui peuvent être modélisés par des réseaux d'électrons localisés fortement corrélés. Dans ces systèmes, les calculs ont montré que des

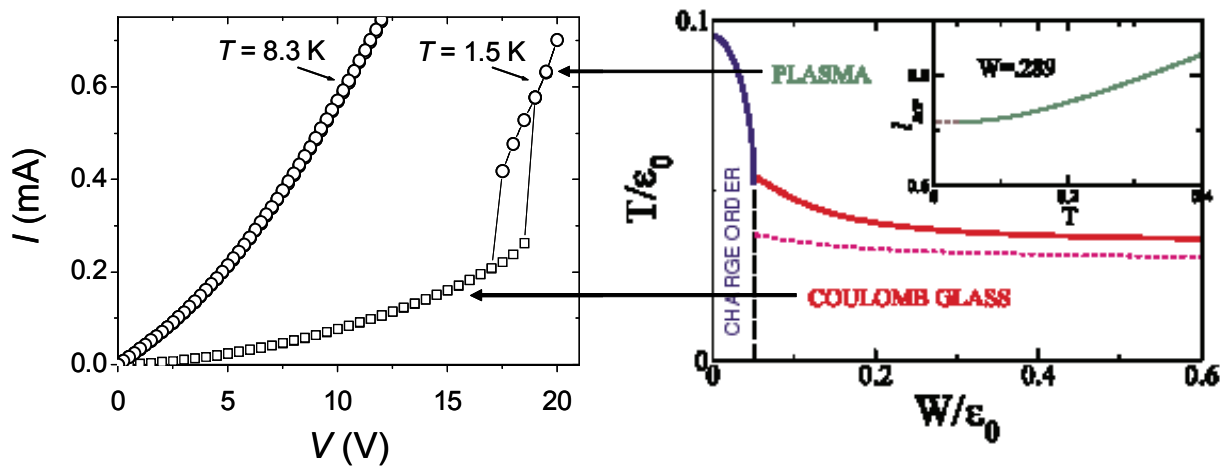


Fig.III-19: a) $I(V)$ expérimentales de SC4 b) diagramme de phase théorique du verre de Coulomb (issu de la référence [PANKOV])

effets de mémoire et d'avalanche pouvaient apparaître suite à la compétition engendrée par les interactions coulombienne et le désordre de charge. Pour une température critique T_{CR} très inférieure à la température d'interaction coulombienne, le système est piégé dans un état métastable frustré dit verre de Coulomb ou verre d'électrons, par analogie avec les verres de spin. En particulier, les calculs de Pankov et Drobošavljević [PANKOV] ont abouti à un diagramme de phase résultant de la compétition entre le désordre de charge et la température (voir Fig.III-19 (b)).

Nous interprétons donc le régime hystérétique obtenu sur les $I(V)$ par la manifestation d'un état collectif. La Fig.III-19 (a) montre les caractéristiques $I(V)$ à $T = 8.3$ K et 1.5 K. Outre l'hystérésis apparaissant à la transition de l'état résistif (symboles carré) vers l'état conducteur (symboles circulaires), témoignant de l'effet de mémoire et du caractère abrupte de la

transition, on peut voir que la $I(V)$ dans le régime conducteur à 1.5 K possède le même comportement que la $I(V)$ à 8.3 K, *i-e* dans le régime de blocage de Coulomb « classique ». Dans l'hypothèse de la mise en place d'un verre de Coulomb, le mode de conduction avant le saut de courant (état résistif) serait cet état frustré et le mode conducteur, le liquide d'électrons. Sur le diagramme de Pankov, la transition peut être effectuée en faisant varier la température. Tout se passe alors comme si l'état de verre de Coulomb induisait des chemins de conceptions complexes dus à la frustration engendrée par le désordre. Pour des tensions suffisamment importantes, cet état est brisé violemment, comme en témoigne les sauts sur les $I(V)$. La conduction se fait à ce moment là par un effet d'avalanche, comme si tous les chemins de conceptions s'ouvraient en même temps. La température à laquelle apparaît ce régime de verre de Coulomb est dans notre cas $T_{CR} = 1.7$ K. Cela correspond pour une température d'activation de 24 K (SC1 et SC4) à une température critique de $0.07 T_0$ en accord avec les prédictions théoriques prévoyant $0.045 T_0 < T_{CR} < 0.095 T_0$ [PANKOV] suivant la quantité de désordre présente dans le réseau. Toutefois, un tel calcul avec l'échantillon SC6 conduit à une température largement supérieure de l'ordre de 4-5K.

Il n'existe malheureusement pas d'études expérimentales sur la manifestation de verres de Coulomb sur les caractéristiques $I(V)$. Seule les expériences de Biejelec et Wu [BIEJELEC] sur des films granulaires d'Al ont été attribué à la formation de tels états. Sur leur caractéristique $R(T)$, des hystérésis similaires à la Fig.III-11(b) ont été mesurées.

Nous terminons par discuter du fait que les hystérésis ont été observées uniquement sur les super-cristaux les plus conducteurs (entre 8 k Ω et 300 k Ω). Étant donné que l'état de verre de Coulomb résulte du fort couplage entre les particules, cela induit une distance entre particules plus faibles que celle révélées sur les images MEB ou TEM. La faible résistivité des matériaux corrobore alors cette hypothèse. Une autre explication peut être les fortes valeurs de V_{th} observées dans le régime blocage de Coulomb « classique » pour les super-cristaux plus résistifs. Comme V_{th} augmente fortement dans le régime hystérétique, il se peut que ce dernier ne devienne observable que pour des tensions bien au-delà des tensions applicables (> 220 V). Enfin, comme ces effets sont reliés à des phénomènes collectifs, il est probable que leur absence dans la mesure des peignes interdigités provienne de la petite taille du réseau mesuré.

III. Conclusion :

Nous avons mesuré les propriétés de transport électronique des super-cristaux de FeCo. Les assemblées montrent un comportement typique de blocage de coulomb pour des réseaux de particules, à basse température. Quand la température est diminuée en dessous de 1.8 K, certains échantillons présentent une hystérésis sur leurs caractéristiques $I(V)$. Cette hystérésis s'accompagne également d'un saut plus ou moins abrupt au niveau de la tension seuil, ce qui a pour conséquence de créer deux modes de conduction différents.

Quand un champ magnétique est appliqué, l'hystérésis se décale vers les tensions inférieures. Il devient alors possible d'induire cette transition entre les deux modes de conduction via un champ magnétique. Sous certaines conditions de tension et de température, cette transition peut se révéler réversible, et ainsi aboutir à un nouveau mécanisme de magnétorésistance. Les champs magnétiques permettant de passer d'un mode de conduction à l'autre varient selon la tension à laquelle est mesuré le cycle $R(H)$.

Il semble que ces nouvelles observations sont dues à des effets collectifs des particules, notamment aux forts couplages électrostatiques présents dans le réseau. La manière dont se manifestent ces nouveaux effets (hystérésis et bruit) font penser à une transition de premier ordre. Nous pensons en particulier à la mise en place d'un verre de Coulomb (état résistif de l'hystérésis) bien que des études plus ciblées sur la caractérisation de cet état métastable soit nécessaire avant de pouvoir conclure.

RÉFÉRENCES

- [ANCONA] M. G. Ancona, W. Kruppa, R. W. Rendell, A. W. Snow, D. Park, and J. B. Boos, *Physical Review B* **64**, 033408 (2001).
- [BEECHER1] P. Beecher, A. J. Quinn, E. V. Shevchenko, H. Weller, and Gareth Redmond, *Journal of Physics Chemistry B* **108**, 9564 (2004).
- [BEECHER2] *Nanoletters* **92**, 076801 (2004).
- [BIEJELEC] E. Bielejec and W. Wu, *Physical Review Letters* **87**, 256601 (2001).
- [BLACK] C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, and S. Sun, *Science* **290**, 1131 (2000).
- [FAN] H. Fan, K. Yang, D. M. Boye, T. Sigmon, K. J. Malloy, H. Xu, G. P. López, and C. J. Brinker, *Science* **304**, 567 (2004).
- [LAIKHTMAN] B. Laikhtman, and E. L. Wolf, *Physics Letters A* **139**, 257 (1989)
- [LEBRETON] C. Lebreton, C. Vieu, A. Pépin, M. Mejias, F. Carcenac, Y. Jin and H. Launois, *Microelectronic Engineering* **41/42**, 507 (1998).
- [MIDDLETON] A.A. Middleton and N.S. Wingreen, *Physical Review Letters* **71**, 3198 (1993).
- [MULLER] K K.-H. Müller, J. Herrmann, B. Raguse, G. Baxter, and T. Reda, *Physical Review B* **66**, 075417 (2002).
- [PANKOV] S. Pankov and V. Dobrosavljević, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 046402 (2005).
- [PARTHASARATHY01] R. Parthasarathy, X-M. Lin, and H. M. Jaeger, *Physical Review Letters* **87**, 186807 (2001).
- [PARTHASARATHY04] R. Parthasarathy, X.-M. Lin, K. Elteto, T. F. Rosenbaum, and H. M. Jaeger, *Physical Review Letters* **92**, 076801 (2004).
- [ROMERO] H. E. Romero, G. Calusine and M. Drndic, *Physical Review B* **72**, 235401 (2005).
- [SVERDLOV] V. A. Sverdlov, D. M. Kaplan, A. N. Korotkov and K. K. Likharev, *Physical Review B* **64**, 41302(R) (2001).
- [ZABET-KHOSOUSI] A. Zabet-Khosousi, P.-E. Trudeau, Y. Suganuma, A.-A. Dhirani, and B. Statt, *Physical Review Letters* **96**, 156403 (2006).

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT SOUS CHAMP MAGNÉTIQUE DES SUPER-CRISTAUX DE FeCo

Nous présentons dans ce chapitre les propriétés de magnétorésistance des super-cristaux de FeCo. Ces derniers montrent dans la majorité des cas deux régimes de magnétorésistance se manifestant dans deux domaines de température distincts. Dans un premier temps, nous décrirons des effets magnéto-résistifs à fort champ apparaissant en dessous de 15 K. Ces derniers s'effacent soudainement quand un second régime de magnétorésistance prend le pas pour des températures inférieures à 1.7 K. Nous présenterons également les mesures sur des réseaux de nanoparticules déposées sur des peignes interdigités permettant de compléter l'étude des propriétés de magnéto-transport dans des réseaux de particules. Nous verrons que ceux-ci présentent les mêmes comportements généraux. Enfin, nous nous intéresserons aux origines de ces magnétorésistances. Pour cela, nous discuterons des résultats expérimentaux et présenterons en dernier lieu, un modèle phénoménologique capable de reproduire le comportement de certains effets observés.

I. Études expérimentales des effets magnéto-résistifs :

Nous présentons dans cette première partie, les résultats expérimentaux des effets du champ magnétique sur la conductivité des réseaux de nanoparticules de FeCo, via les mesures de magnétorésistance.

1/ magnétorésistance à fort champ magnétique :

1/a/ cas de super-cristaux :

Dans cette sous partie, nous définissons la MR tel que $MR = [R(0) - R(H)] / R(H)$, où $R(0)$ et $R(H)$ représentent respectivement la résistance à champ nul et la résistance de l'échantillon sous un champ magnétique appliqué $\mu_0 H$. En dessous de 15 K apparaît un premier type de magnétorésistance. La résistance des super-cristaux présente une variation sous l'application d'un champ magnétique. La Fig.IV-1 illustre cette dépendance pour des températures voisines de 3 K. On observe que la résistance des échantillons ne montre

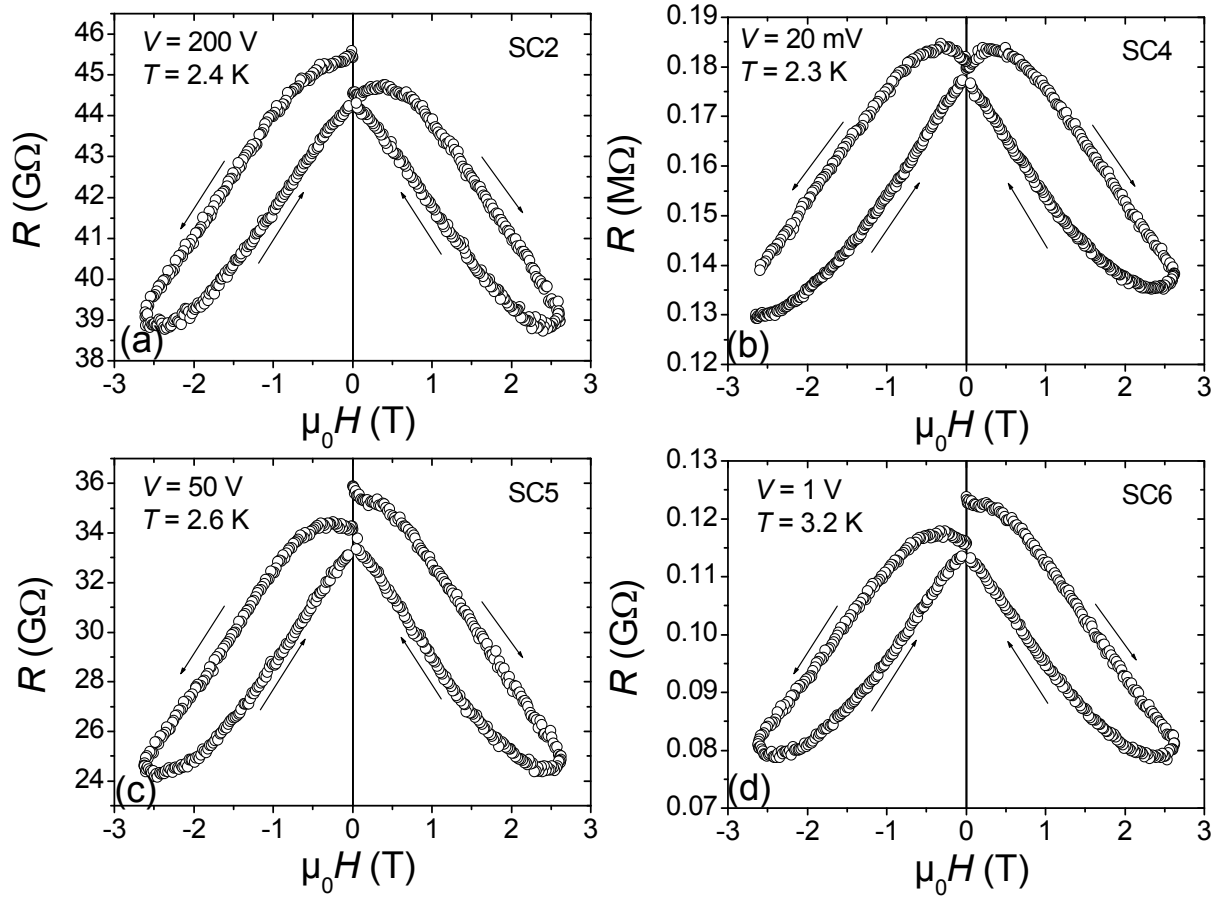


Fig.IV-1 : évolution de la MR à fort champ (2.6 T) pour les super-cristaux a) SC2 b) SC4 c) SC5 d) SC6.

aucune saturation, et ce, même pour des champs magnétiques appliqués de 2.6 T, largement supérieurs au champ de saturation des particules. Les courbes de MR ont une forme « d'ailes de papillons », avec une forte hystérésis magnétique. Cette hystérésis est principalement due à des effets dynamiques. On peut mettre en évidence ces effets par une mesure de la résistance de l'échantillon en fonction du temps, sous l'application d'un champ magnétique, pour une température et une tension données. Cette expérience est réalisée sur l'échantillon SC5 et reportée sur la Fig.IV-2. Une valeur maximale du champ de 2.6 T et une rampe constante de 0.009 T/s sont choisies. Il faut donc près de 300 secondes avant d'atteindre la valeur maximale. Avant que la rampe ne soit lancée, on voit que la résistance reste constante, malgré la présence de bruit. Une fois la rampe lancée, la résistance ne varie pas de suite, et à la fin de la rampe, une fois que le champ est arrêté et stabilisé à 2.6 T, on observe quand même une augmentation de la résistance. Cela démontre donc un retard entre la variation du champ appliqué et la variation de la résistance, à l'origine des hystérésis présents dans les cycles $R(H)$ (voir Fig.IV-1).

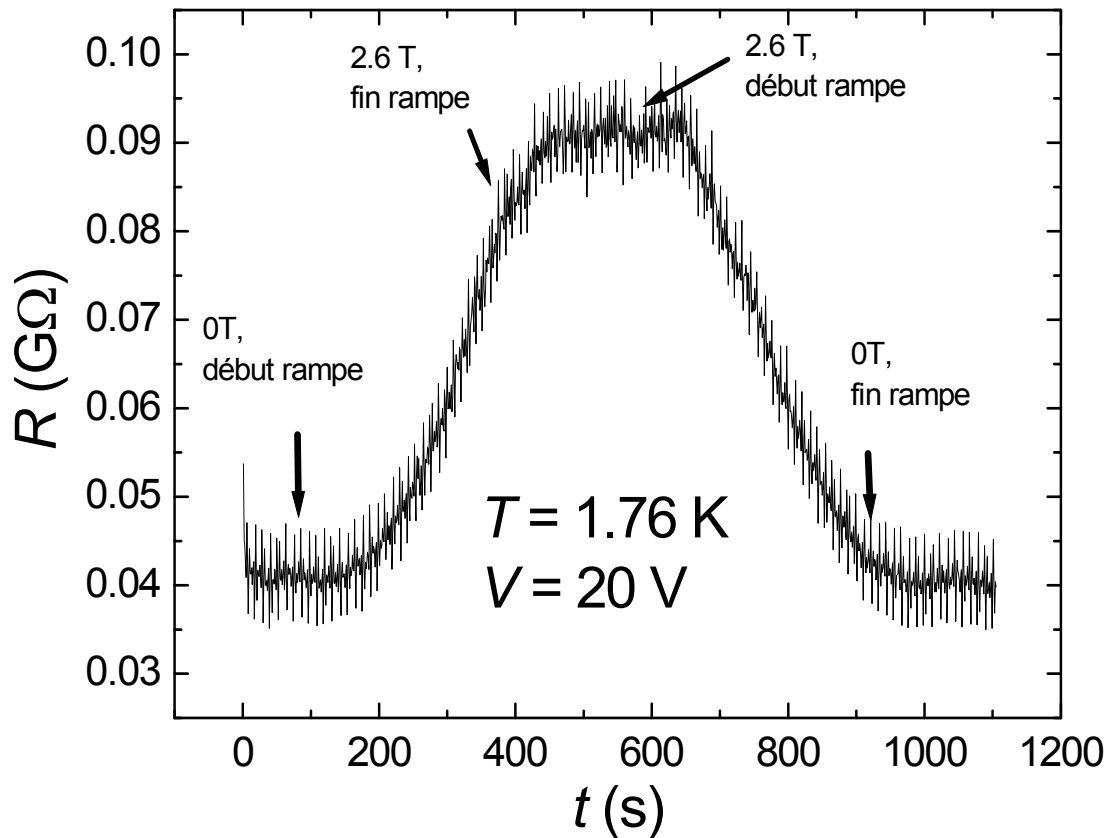


Fig.IV-2 : mesures des effets dynamiques sur SC 5.

1/b/ dépendance en tension de la MR à fort champ :

Nous avons étudié la dépendance de cette MR à fort champ en fonction de la tension appliquée à une température donnée. Les mesures $R(H)$ sur l'échantillon SC2, pour $T = 3.15$ K, suivant plusieurs tensions permettent de mettre en évidence cette dépendance (voir Fig.IV-3). La caractéristique $I(V)$ à cette température est rappelée sur la Fig.IV-3 (a). Pour un champ appliqué de 8.8 T et une tension de 200 V, on observe une MR de 40 % (voir Fig.IV-3 (b)). Quand V est égal à 70 V, on mesure une MR de 125 % (voir Fig.IV-3 (c)), et, pour $V = 20$ V, plus de 3000 % de MR est obtenue (voir Fig.IV-3 (d)). On note également que la décroissance de la résistance en fonction du champ magnétique est différente selon la tension appliquée. En effet, à 200 V, le cycle $R(H)$ semble être quasi-linéaire alors qu'à 20 V, la résistance décroît très fortement à bas champ, puis plus lentement à fort champ, ce qui donne lieu à la forme incurvée de la courbe de MR sur la Fig.IV-3 (d).

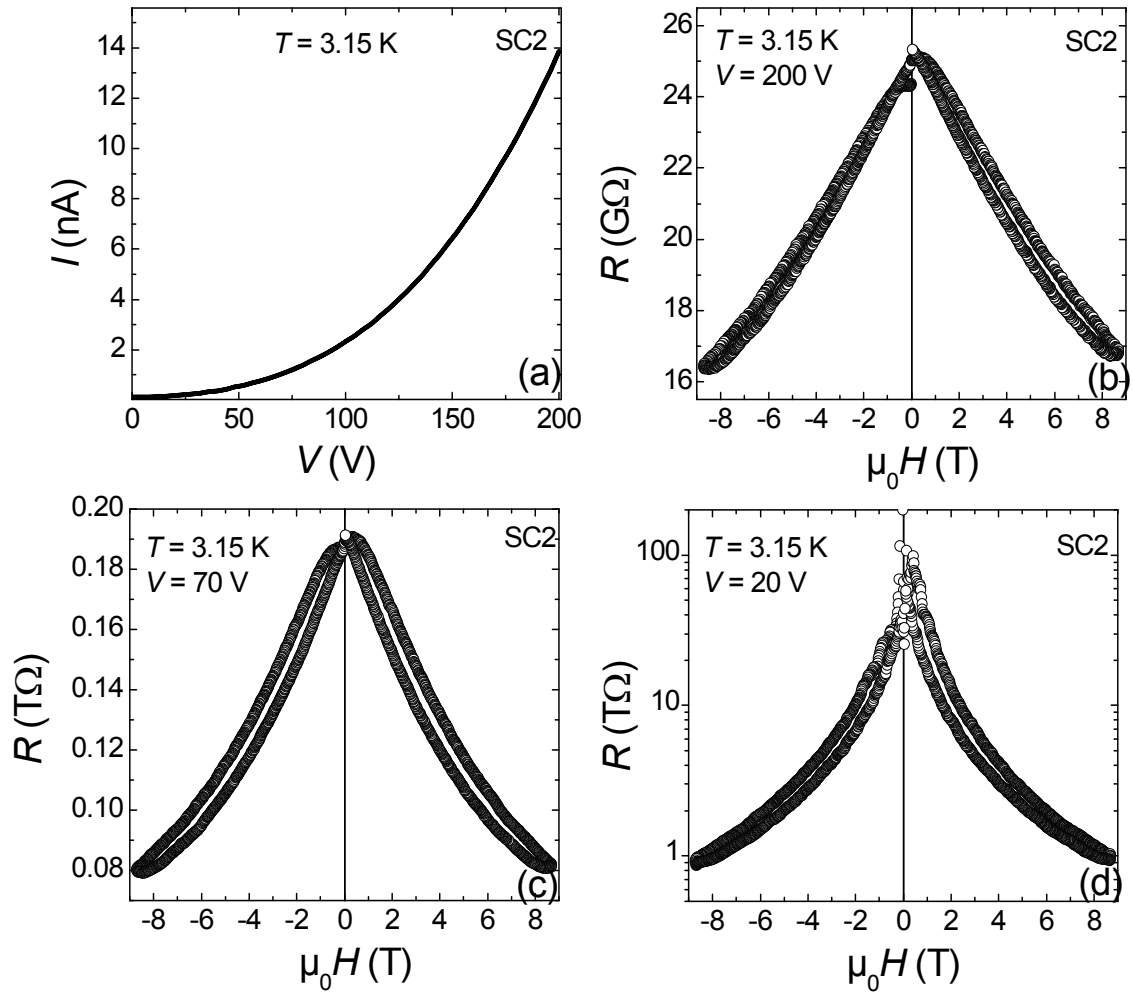


Fig.IV-3 : évolution pour SC2 de la MR à fort champ (8.8 T) mesurée à $T = 3.15$ K, en fonction de la tension (a) $I(V)$ (b) $V = 200$ V (c) $V = 70$ V (d) $V = 20$ V.

La variation complète de l'amplitude de MR en fonction de la tension ($MR(V)$) peut être déduite à partir des caractéristiques $I(V,0)$ (sans champ appliqué) et $I(V,H)$ (sous un champ magnétique $\mu_0 H$), à partir de $MR(V) = [I(V,H) - I(V,0)] / I(V,0)$. Pour $T = 2.75$ K (voir Fig.IV-4 (b)), on remarque bien que la MR à fort champ diminue fortement quand V augmente. Les autres super-cristaux (SC4 et SC5) montrent également une forte variation de l'amplitude de la MR en fonction de V (voir Fig.IV-5 et IV-6). Ces courbes de $MR(V)$ à une température donnée, déduites des $I(V)$, sont en accord avec les valeurs de MR déduites des cycles $R(H)$.

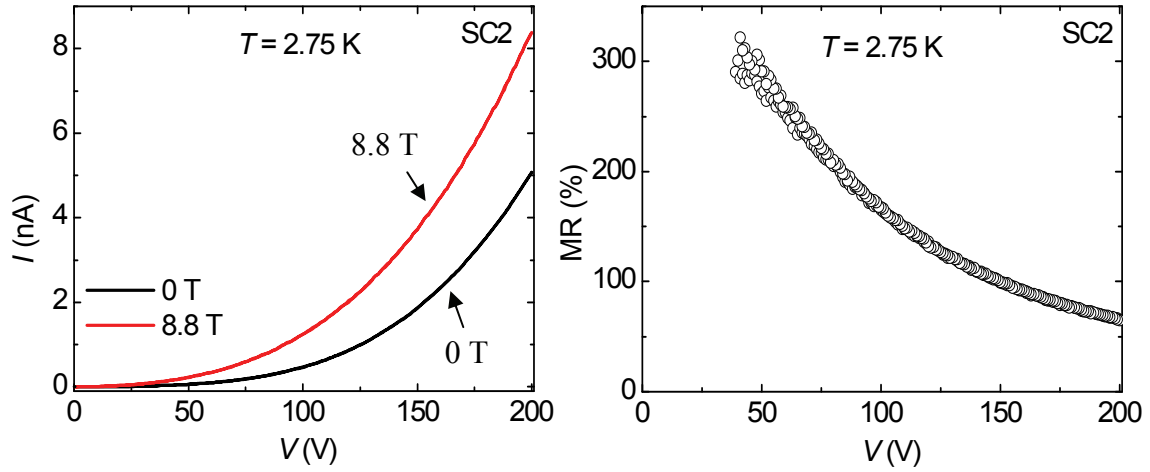


Fig.IV-4 : (a) Mesure des $I(V,0)$ et $I(V,H)$ pour SC2 à $T = 3.15$ K.
(b) $MR(V)$ déduites des $I(V)$.

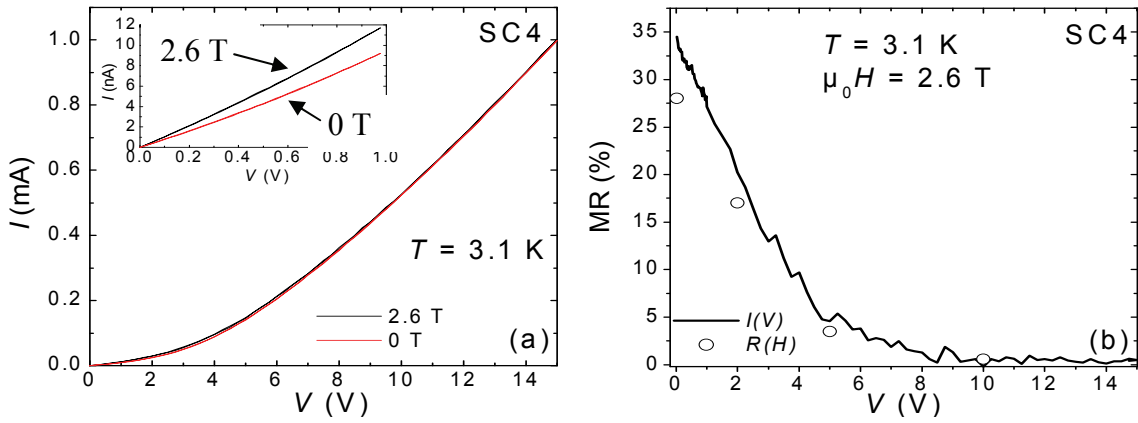


Fig.IV-5 : (a) Mesure des $I(V,0)$ et $I(V,H)$ pour SC4 à $T = 3.1$ K.
(b) $MR(V)$ déduites des $I(V)$.

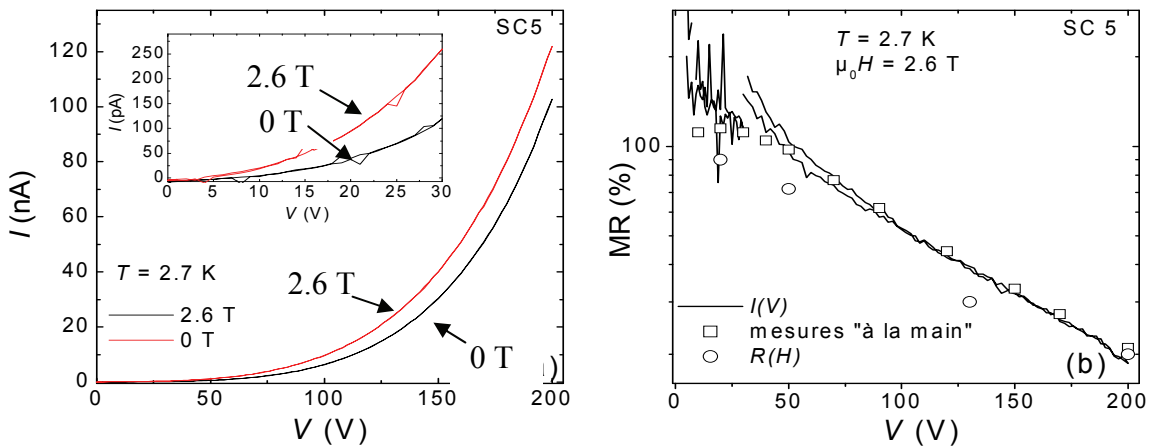


Fig.IV-6 : (a) Mesure des $I(V,0)$ et $I(V,H)$ pour SC5 à $T = 2.7$ K.
(b) $MR(V)$ déduites des $I(V)$.

Sur la Fig.IV-6, des mesures « à la main » c'est-à-dire en relevant directement la résistance sous l'application d'un champ magnétique après avoir laissé le courant se stabiliser, confirment aussi ce comportement. On remarque que pour SC4 et SC5, à basse tension, la MR montre une saturation et un maximum d'amplitude. Cette saturation n'a pu être observée dans le cas de SC2, pour lequel l'amplitude de MR croissait sans saturer lorsque la tension était diminuée. En dessous de $V = 20$ V, le super-cristal était trop résistif pour être mesuré. Par ailleurs, dans le cas de SC4, on remarque que des tensions appliquées supérieures à 10 V entraînent une MR quasi-nulle.

1/c/ cas des particules déposées sur des peignes :

Les mesures effectuées sur les réseaux de nanoparticules déposées sur les peignes interdigités ont montré deux types de comportement. L'échantillon P2 a un comportement qualitativement identique à celui observé sur les super-cristaux. Entre 1.8 K et 10 K (où la MR à fort champ a été observée sur les super-cristaux), une MR similaire est mesurée (voir Fig.IV-7(b) et (c)).

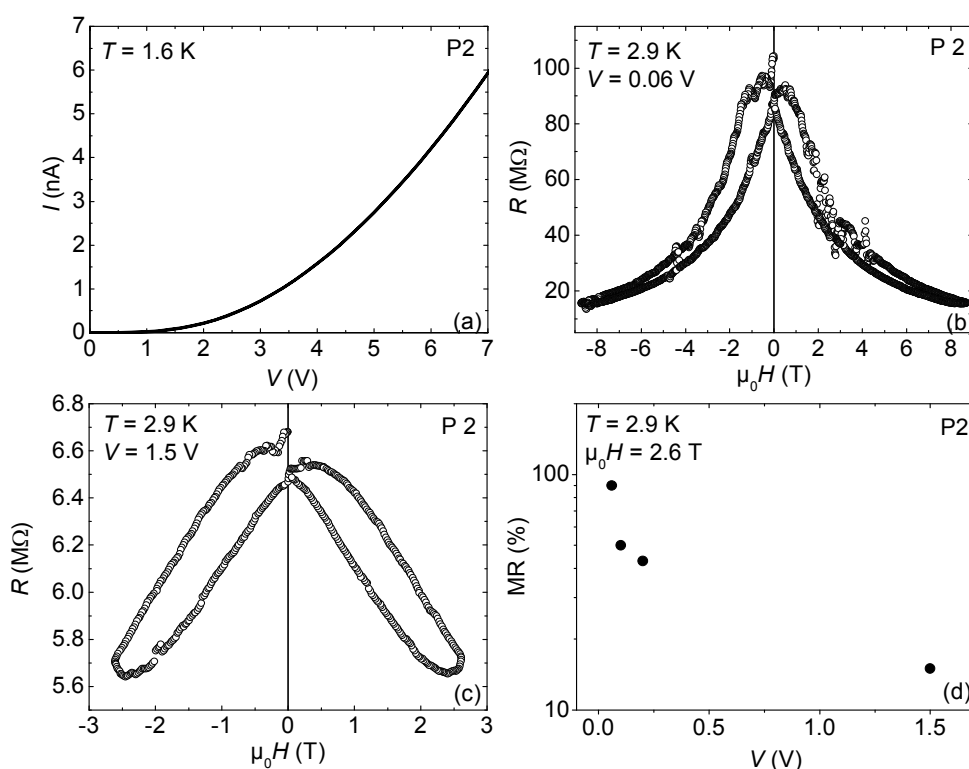


Fig.IV-7 : Mesures sur P2 (a) $I(V)$ à basse température (b) $R(H)$ à $T = 2.9$ K, $V = 0.06$ (c) $R(H)$ à $T = 2.9$ K, $V = 1.5$ V (d) $MR(V)$ déduite de cycles $R(H)$

Les effets de dimensionnalité ne semblent donc pas affecter l'amplitude de cette MR qui peut atteindre 500 % à 10 T, pour une température de 2.9 K et une tension appliquée de 0.06 V (voir Fig.IV-7 (b)). La $MR(V)$ à cette température montre également une augmentation lorsque la tension est diminuée (voir Fig.IV-7(d)). De plus, à faible tension (0.06 V), on observe également le changement de forme de la caractéristique $R(H)$ qui décroît plus rapidement que dans le cas de tensions supérieures (1.5 V). Néanmoins, les mesures de P1 ont démontré un tout autre comportement : dans le domaine de température où la MR à fort champ est généralement observée, les effets à fort champ sont absents (voir Fig.IV-8). Les cycles $R(H)$ ont une forme différente, et la MR observée semble plutôt être une MR tunnel « classique » (TMR) reliée au magnétisme des particules. En effet, la résistance de l'échantillon montre une saturation au-delà de 0.5 T (champ des saturation des particules) et un maximum de résistance pour un champ magnétique de 0.03 T.

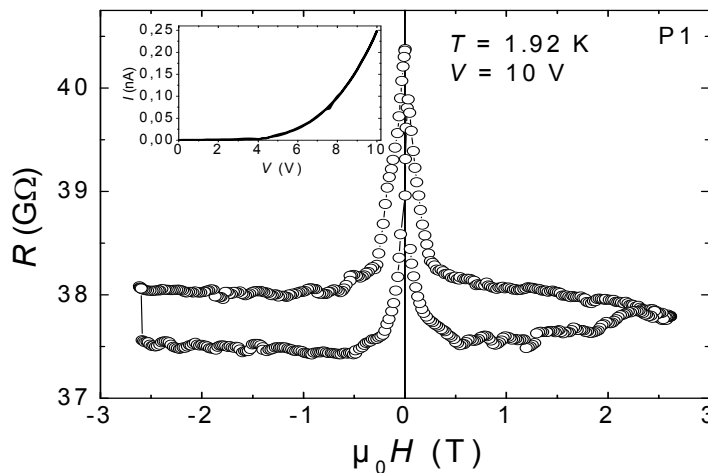


Fig.IV-8 : $R(H)$ de P1, à $T = 1.9$ K, $V = 10$ V.

1/d/ dépendance de la MR à fort champ en fonction du ratio H/T :

Outre sa forte dépendance en température et en tension, la MR à fort champ possède également une autre propriété intéressante. Les cycles $R(H)$ mesurées entre 1.8 K et 10 K, à une tension donnée, semblent avoir la même allure. Seule l'amplitude de la MR croît quand la température diminue. Le tracé des cycles $R(H)$, normalisés par rapport à la résistance à champ nul, en fonction du rapport H/T est représenté sur la Fig.IV-9. Pour toute température comprise dans le domaine de MR à fort champ, on observe que les courbes se superposent. L'amplitude de la MR à fort champ ne dépend donc que du ratio H/T .

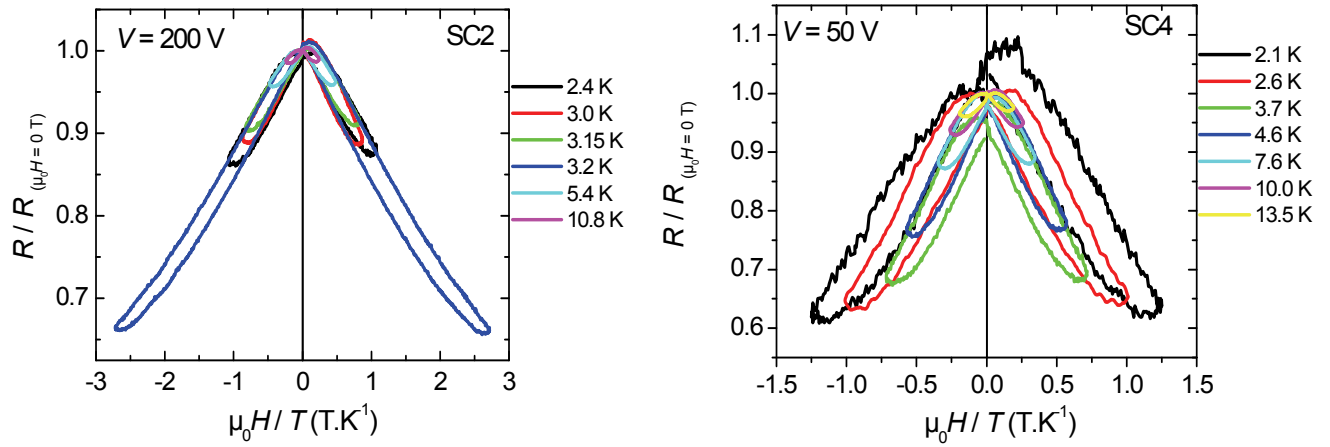


Fig.IV-9 : Superposition en H/T des courbes $R(H)$ normalisées pour SC2 et SC4, mesurées pour $V = 200\text{ V}$ et 50 V , respectivement

1/e/ variation de la MR à fort champ en fonction de la température :

Nous terminons par présenter l'évolution de la MR en fonction de la température pour un champ magnétique et une tension données. La Fig.IV-10 présente cette étude pour tous les super-cristaux, pour un champ appliqué de 2.6 T et différentes tensions suivant l'échantillon.

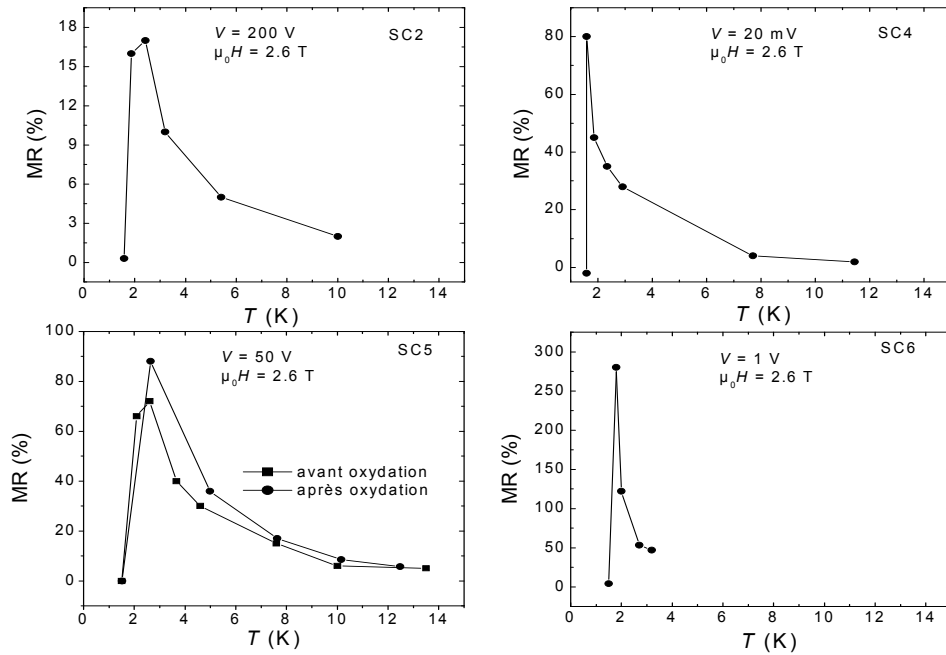


Fig.IV-10 : évolution de la MR à fort champ (2.6 T) en fonction de la température (a) SC2 (b) SC4 (c) SC5 (d) SC6

On observe alors le même comportement caractéristique du domaine de la MR à fort champ. En effet, outre la forte dépendance en tension de cet effet, il apparaît clairement sur la Fig.IV-10 que l'amplitude de la MR décroît fortement lorsque T diminue jusqu'à atteindre des valeurs quasi-nulles au voisinage de 15 K. De plus, vers $T = 1.7-1.8$ K, les effets magnétorésistifs à fort champ disparaissent soudainement, suggérant qu'à cette température critique, une transition magnétique se met en place. Dans le cas de SC5, une oxydation volontaire de l'échantillon, doublant la valeur de sa résistance à température ambiante, n'a montré que peu d'effets sur la variation de l'amplitude de la MR (légère augmentation, voir Fig.IV-10 (c)).

En somme, nous avons présenté des mesures de MR à fort champ sur les réseaux de nanoparticules de FeCo organisées en super-cristaux et sur les mêmes nanoparticules déposées sur des peignes. Tous les échantillons (hormis P1) montrent que cet effet à fort champ est présent entre 1.7 et 15 K. Dans ce régime, l'amplitude de la MR est anormalement élevée pour des réseaux de particules, et démontre une forte dépendance à la tension et à la température. En dessous de $T = 1.7$ K, cette MR disparaît soudainement, sauf dans le cas de P1 qui semble ne pas montrer cette transition. Dans la partie suivante, nous montrons que la résistance des échantillons présente toujours une dépendance au champ magnétique appliqué dans ce nouveau domaine de température. Cependant, nous verrons que les propriétés de la MR y sont différentes.

2/ magnétorésistance à basse température :

2/a/ cas des super-cristaux :

Nous présentons maintenant les résultats concernant le second domaine de MR. Comme nous l'avons vu précédemment, en dessous d'une certaine température (~ 1.7 K), les échantillons présentent une diminution drastique de la MR à fort champ. Par contre, des effets magnétorésistifs sont observables à faible champ magnétique, comme en témoignent les Fig.IV-11, 12, 13 et 14. Il est à noter que parmi tous les échantillons présentés, seul SC 5 n'a pas montré de MR à basse température (les mesures présentent du bruit représentant 2 % du signal pour $T = 1.5$ K).

La Fig.IV-11 (a) montre une courbe de $I(V)$ à $T = 1.5$ K pour l'échantillon SC 2. On peut voir que des effets à fort champ sont toujours présents, même si leur amplitude est faible. Les Fig.IV-11 (b), (c) et (d) présentent respectivement des cycles $R(H)$ à la même température, pour des tensions de 200 V, 120 V et 90 V. Les trois courbes présentent les mêmes caractéristiques, avec l'apparition de deux pics pour des champs de l'ordre de 0.16 T et une saturation de la résistance à 1 T. On peut donc en déduire que la MR observée est une TMR typique de réseaux de particules, mais inversée. En définissant la résistance minimale comme étant, cette fois, la résistance au niveau du pic, et la résistance maximale celle au champ de saturation, l'amplitude de la MR prend respectivement la valeur de - 0.3 %, - 1.2 % et - 1.8 % pour des tensions de 200 V, 120 V et 90 V. Il semble donc que l'amplitude de cette TMR diminue quand la tension appliquée augmente. Cependant, contrairement au cas des effets à fort champ, cette diminution est plus modeste et progressive, et semble donc plus en accord avec ce qui est généralement observé pour la dépendance en tension de la TMR [BLACK]

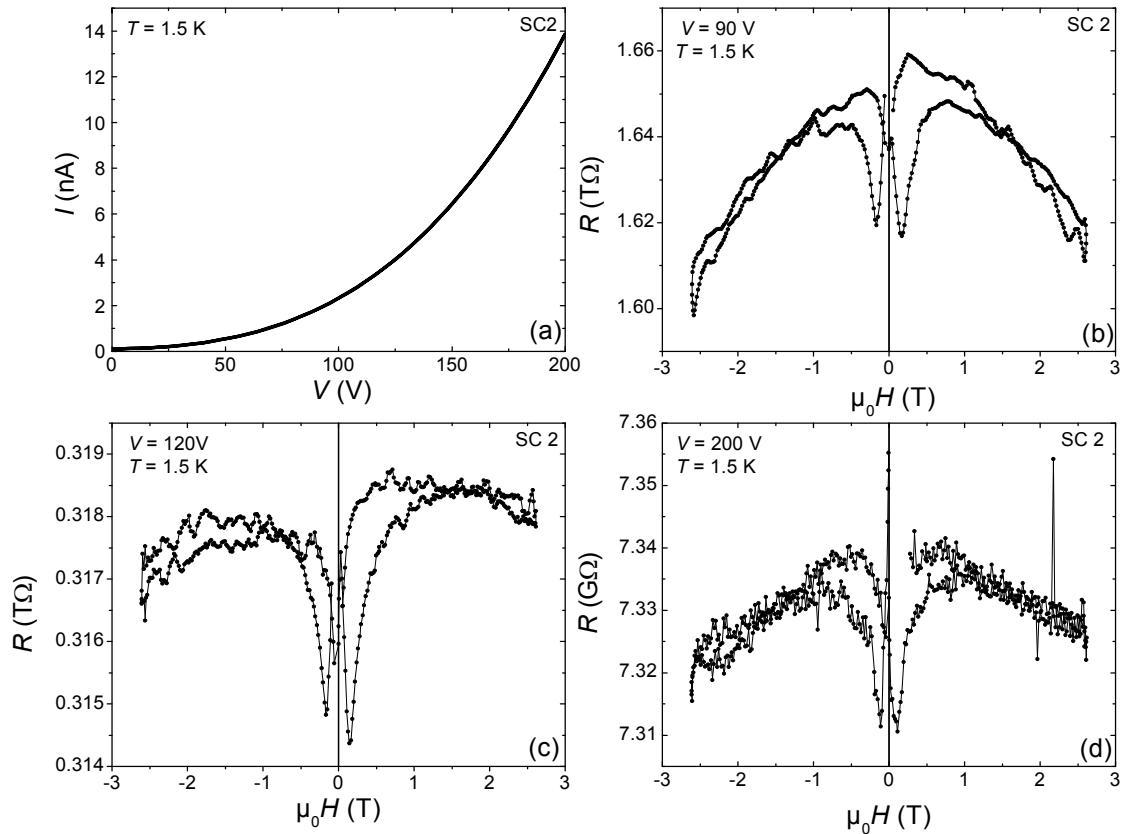


Fig.IV-11 : variation de la MR à basse température en fonction de la tension pour SC2 (a) $I(V)$ (b) $R(H)$ pour $V = 90$ V (c) $R(H)$ pour $V = 120$ V (d) $R(H)$ pour $V = 200$ V

La Fig.IV-12 présente les mêmes types de MR pour le super-cristal SC4. Deux comportements types sont observés en fonction de la tension appliquée, notamment en fonction du mode de conduction : état conducteur ou bloqué. De plus, dans tous les cas présentés sur la Fig.IV-12, un pic centré à champ nul est clairement visible. Dans le cas de SC2 (voir Fig.IV-11), ce pic est moins visible, mais également présent.

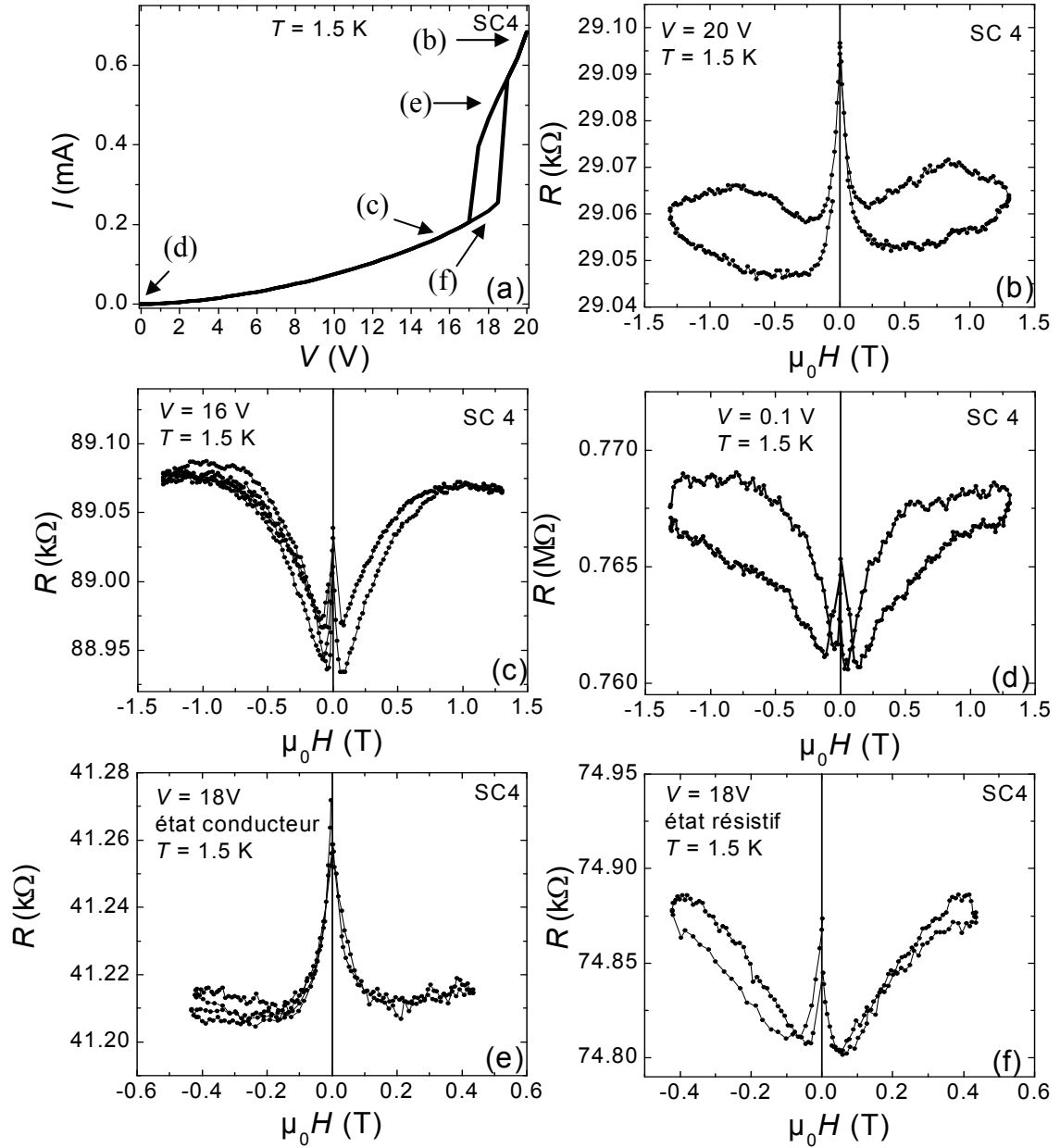


Fig.IV-12 : variation de la MR à basse température en fonction de la tension pour SC4 (a) $I(V)$ (b) $R(H)$ pour $V = 20$ V (c) $R(H)$ pour $V = 16$ V (d) $R(H)$ pour $V = 0.1$ V (e) $R(H)$ pour $V = 18$ V dans l'état conducteur (f) $R(H)$ pour $V = 18$ V dans l'état résistif.

La MR à basse température est donc complexe et composée de trois contributions différentes : une faible contribution de MR à fort champ, un pic central et deux pics de résistance minimale (TMR inverse comme SC4). Pour une température de 1.5 K, les Fig.IV-12(b), (c) et (d) montrent que l'amplitude de la TMR augmente légèrement quand V diminue. Elle passe de 0.03 % pour $V = 20$ V, à 0.1 % pour $V = 16$ V et 1 % pour $V = 0.1$ V (ces valeurs ont été calculées comme précédemment, c'est-à-dire sans tenir compte du pic central qui semble être indépendant de la température et de la tension, avec une amplitude de ~ 0.1 %). Cette fois, les pics de TMR inverse apparaissent à des champs de ~ 0.07 T (voir Fig.IV-12(c) et (d)), ce qui est légèrement inférieur au cas précédent. Aux vues des propriétés étonnantes dues à l'apparition d'une hystérésis sur les $I(V)$ de SC4, nous avons mesuré les cycles $R(H)$ pour des tensions égales, mais pour les deux niveaux de courant possibles (voir Fig.IV12-(e) et (f)). Les courbes de MR obtenues montrent alors que dans l'état conducteur (Fig.IV-12(e)), une faible MR est mesurée, contrairement au cas de l'état résistif (Fig-12(f)). Ce résultat démontre bien que les modes de conduction disponibles dans ce régime particulier influent sur ces effets à bas champ. Enfin, nous avons pu également observer sur cet échantillon la mise en place du régime à basse température. Sur la Fig.IV-13, on remarque que, juste à la température pour laquelle commence à apparaître les phénomènes d'hystérésis sur les $I(V)$, les mesures sont anormalement bruitées.

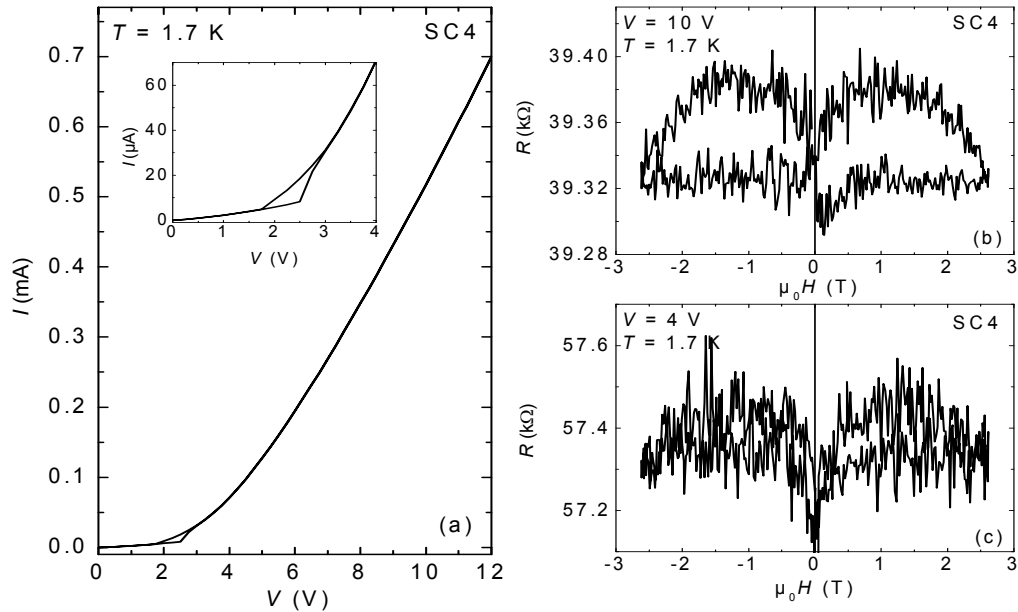


Fig.IV-13 : MR en fonction de la tension pour SC4, à la température d'apparition des effets hystérétiques : (a) $I(V)$ (b) $R(H)$ pour $V = 10$ V (c) $R(H)$ pour $V = 4$ V.

La Fig.IV-14(b) montre un cycle $R(H)$ de SC6, pour une température de 1.7 K. Les trois contributions énoncées ci-dessus sont présentes. Les deux pics de TMR inverse apparaissent à 0.14 T et la saturation vers 0.8 T. Pour de fortes polarisation (100 V), seul subsiste le pic central, dont l'amplitude vaut 0.3% à 10 V et 0.1 % à 100 V (voir Fig.IV-14(c)) et les effets à fort champ sont inversés par rapport aux échantillons précédents. En effet, on observe une augmentation de la résistance de l'échantillon à fort champ magnétique. Ce comportement qui est plutôt typique de ce qui est observé dans un métal pourrait être lié au fait que le SC6 retrouve effectivement un caractère métallique à forte tension (voir Fig.IV-14(a)).

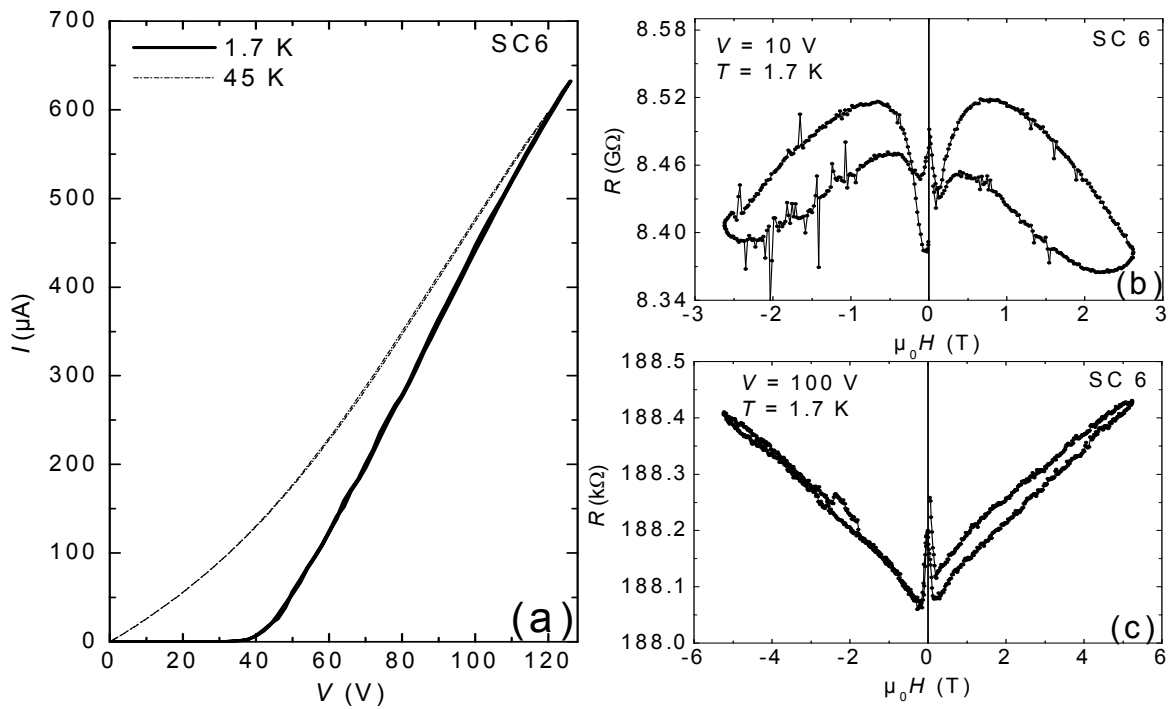


Fig.IV-14 : variation de la MR à basse température en fonction de la tension pour SC6 (a) $I(V)$ (b) $R(H)$ pour $V = 10 \text{ V}$ (c) $R(H)$ pour $V = 100 \text{ V}$.

2/b/ cas des peignes interdigités :

Les mesures sur les échantillons de nanoparticules déposées sur substrat présentent également des effets magnéto-résistifs à bas champ (voir Fig.IV-15). L'échantillon P2 qui présentait un comportement similaire aux super-cristaux du point de vue de la MR à fort champ, confirme sa similitude pour la MR à bas champ. En effet, une TMR inverse est mesurée, avec deux pics présents à 0.17 T et une saturation à 1 T. De plus, même si seulement deux mesures ont été effectuées, l'effet de la tension sur l'amplitude de cette MR semble être identique au cas des

super-cristaux puisque pour une tension de 2 V, - 1.1 % de MR est mesurée alors que - 1.8 % est obtenue pour 1.5 V (voir Fig.IV-15(a) et (b)).

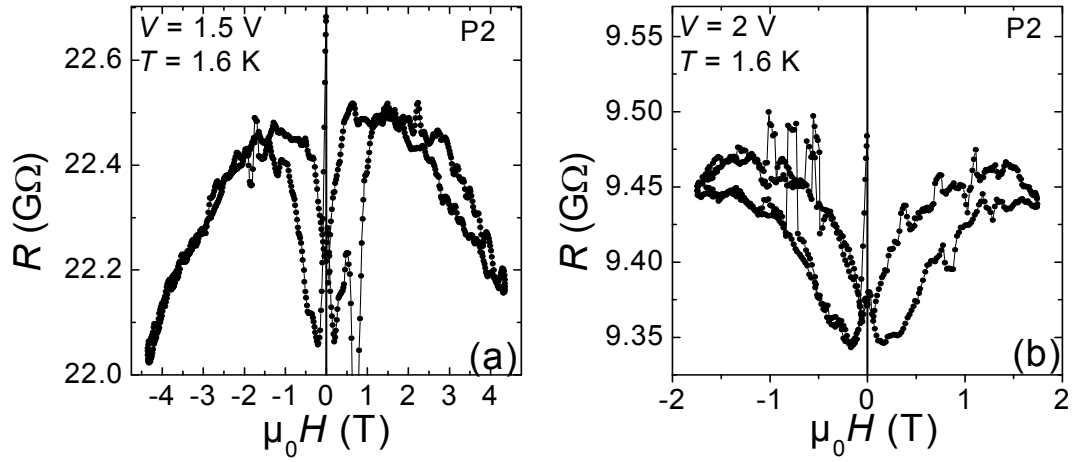


Fig.IV-15 : caractéristiques $R(H)$ à $T = 1.6$ K pour P2 (a) $V = 1.5$ V (b) $V = 2$ V.

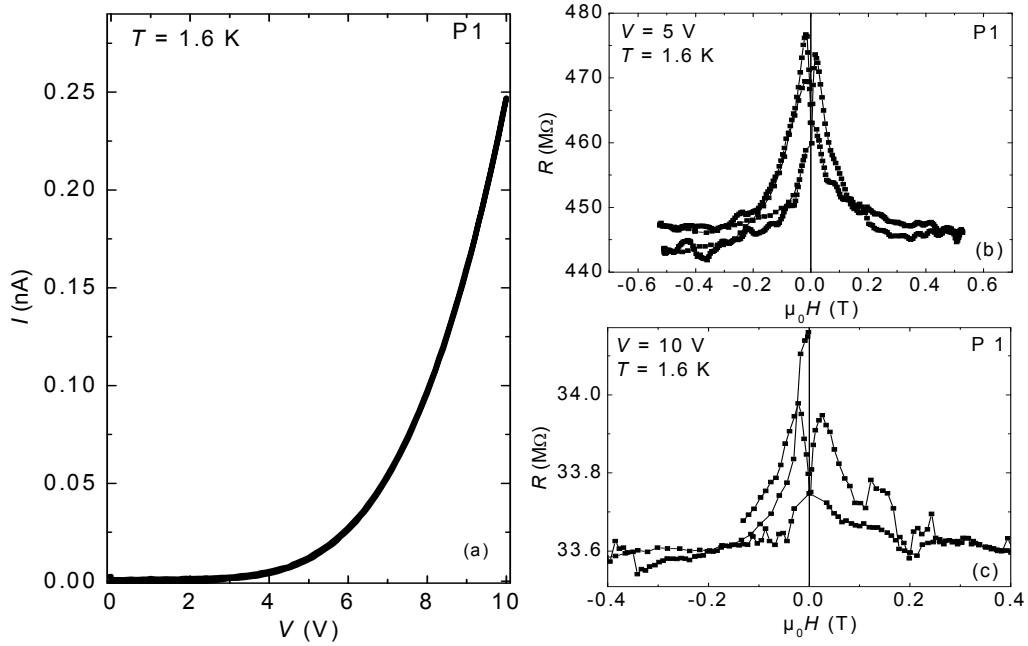


Fig.IV-16 : variation de la MR à basse température en fonction de la tension pour P1 (a) $I(V)$ (b) $R(H)$ pour $V = 5$ V (c) $R(H)$ pour $V = 10$ V

L'échantillon P1, qui différait déjà de tous les autres car il ne présentait pas de MR à fort champ, présente un tout autre comportement. Une TMR positive avec deux pics présents à 0.02 T et une saturation à 0.5 T est mesurée (voir Fig.IV-16(b) et (c)). L'amplitude de cette

MR positive est également plus élevée, et semble néanmoins suivre la même dépendance en tension, puisqu'elle vaut 6 % pour $V = 5$ V et 0.8 % pour $V = 10$ V.

En résumé, dans le second régime de MR (pour $T < 1.7$ K), deux types de TMR ont été observées. La première, une TMR inverse, a été mesurée sur les échantillons présentant des effets à fort champ dans le premier domaine de température. La seconde, observée seulement pour P1, est une TMR positive et classique. Il faut noter que cet échantillon ne présente pas d'effets à fort champ, quelque soit le domaine de température.

3/ discussion et interprétation des résultats :

Nous discutons dans cette partie des résultats expérimentaux que nous venons de présenter. La discussion sera articulée autour des résultats obtenus sur les super-cristaux puis sur les peignes qui permettront de compléter l'étude. Nous commençons d'abord par la MR apparaissant entre 1.8 K et 10 K. Il semble improbable que de telles amplitudes de MR (jusqu'à 3000 % à 10 T) soient seulement dues à la polarisation de spin des nanoparticules. Dans ce cas, le modèle de Maekawa [MAEKAWA] ne prédit qu'une MR maximale de 100 %. En revanche, plusieurs indices laissent à penser que la MR à fort champ pourrait être due à la présence d'espèces paramagnétiques dans les échantillons. Tout d'abord, nous pouvons évoquer sa dépendance en H/T , qui est typique du comportement d'espèces paramagnétiques ou superparamagnétiques. Cependant, l'absence de saturation à fort champ (jusqu'à 10 T à 2 K) démontre que ces espèces seraient plutôt paramagnétiques car des espèces superparamagnétiques verraient leur aimantation saturée sous l'effet de quelques Teslas. Ensuite, la forte chute de cette MR vers 1.7 K pourrait témoigner d'une transition paramagnétique-ferromagnétique de ces espèces. Nous n'avons pas de preuves expérimentales de la présence de ces spins paramagnétiques. Cependant, plusieurs hypothèses pourraient expliquer leur existence. La présence de chaînes carboxyliques entourant des nanoparticules ont montré qu'elles pouvaient perturber le magnétisme des atomes de surface [CORDENTE]. Une oxydation incontrôlée des particules conduit également à de tels états de surface. Cependant, la Fig.IV-10 c) montre qu'une oxydation volontaire de plusieurs heures n'augmente pas de manière significative la MR. Enfin, des moments paramagnétiques pourraient être induits par la formation de complexes d'ions de Fe ou de Co. Comme les super-cristaux sont synthétisés et récupérés sans lavage au préalable, ces complexes peuvent

soit provenir du fait que tous les réactifs n'ont pas été utilisés pendant la synthèse et seraient alors piégés dans la barrière organique, soit ils font partie intégrante de la structure d'une nanoparticule. Une étude plus poussée sur la détection de telles impuretés paramagnétiques seraient nécessaire avant de pouvoir conclure définitivement.

Les études valables sur les propriétés de MR due à un désordre de spin à la surface (ou entre) des particules sont peu nombreuses, en particulier aucune dépendance en tension n'a été clairement démontré aussi bien théoriquement qu'expérimentalement. Pour expliquer cette dépendance et les propriétés de la MR à fort champ observée dans notre cas (forte amplitude, dépendance en H/T et forme des $R(H)$ dépendante de la tension), nous proposons dans la section II de ce chapitre un modèle phénoménologique basé sur la présence de spins désordonnés à la surface des nanoparticules engendrant une barrière tunnel effective. En somme, nous interprétons la MR à fort champ comme un transfert d'électrons entre deux particules via une impureté paramagnétique fluctuante, dont la probabilité de transfert est fortement influencée par l'état magnétique de l'impureté.

En dessous de 1.8 K, cette MR à fort champ disparaît soudainement pour laisser place à de la TMR. Tous les super-cristaux ont montré que cette TMR était de signe inverse. Cependant, si les deux pics de TMR inverse rendent compte de l'état magnétique désordonné des particules et la saturation de la résistance, de l'état parallèle des moments magnétiques, les valeurs de champ à laquelle apparaissent ces pics inverses ne correspondent pas tout à fait au champ coercitif des nanoparticules. Il est possible, du fait de la faible valeur de ce champ (extraite des mesures d'aimantation), que la valeur tirée des mesures de $R(H)$ soit légèrement supérieure à cause d'une rampe plus élevée que celle utilisée dans les mesures SQUID. Là encore, la présence d'impuretés au sein du réseau peut expliquer cette inversion de signe, si le mécanisme tunnel se fait via l'impureté [TSYMBAL]. Les pics correspondraient dans ce cas au champ coercitif de l'impureté.

Nous terminons par discuter des mesures obtenues sur les peignes interdigités. Celles-ci semblent corroborer les hypothèses énoncées précédemment concernant la présence d'impuretés. En effet, les mesures effectuées sur P2 reproduisent qualitativement le comportement des différentes MR rencontrées dans les super-cristaux avec, une MR à fort champ entre 1.8 K et 15 K, et une TMR inverse en dessous de 1.7 K. Par contre, P1 ne présente pas d'effets à fort champ entre 1.8 K et 15 K mais une TMR positive reliée directement à l'aimantation de particules. Pour des valeurs de champ magnétique appliqué

égales au champ coercitif des particules, un maximum de résistance est obtenu (état anti-parallèle), tandis que la résistance minimale est obtenue pour des valeurs de champ supérieures au champ de saturation de l'aimantation des particules (état parallèle). Il semble alors que la TMR positive, « attendue » pour des réseaux de particules, se manifeste sur des systèmes propres lorsqu'il n'y a pas d'impuretés au sein de l'échantillon.

L'origine de la différence entre les peignes et les super-cristaux provient sûrement du fait que dans le cas des peignes, la redispersion des particules dans un solvant entraîne des échanges, voire une réduction des résidus de synthèse, c'est-à-dire qu'elle conduit à une réduction de leur densité dans les barrières. Lors de la phase de redispersion des particules, nous avons observé que les particules s'amassaient massivement dans le bas de la goutte que nous déposions. Il n'est pas alors impossible que, les impuretés, plus légères, soient discriminées. La différence de comportement entre P1 et P2 pourrait s'expliquer par le faible contrôle de nos conditions de redispersion des nanoparticules avant leur dépôt sur le substrat. Le contrôle de la présence ou de l'absence d'impuretés à posteriori semble difficile, et les mêmes variations de comportement (TMR positive ou inverse) ont été mises en évidence pour des jonctions avec des barrières organiques [PETTA]. Nos études confirment néanmoins que les ligands organiques peuvent servir de barrières tunnel pour le transport électronique dépendant en spin. Dans le futur, il nous apparaît nécessaire de procéder à des lavages systématiques lors de la redispersion et avant la « recristallisation » des super-cristaux.

II. Études numériques des effets magnéto-résistifs à fort champ :

Dans cette section, nous nous focalisons sur les propriétés de MR à fort champ, présentées précédemment, pour proposer un modèle phénoménologique pouvant les décrire. Dans un premier temps, nous détaillerons le modèle utilisé, puis nous présenterons les résultats numériques obtenus. Nous terminerons par la comparaison des résultats des simulations avec les résultats avec les mesures expérimentales.

Dans la première partie, nous avons vu que tous les super-cristaux présentaient des effets à fort champ. L'amplitude de la MR variant suivant les super-cristaux, nous nous attacherons particulièrement au super-cristal SC 2 qui affiche les plus grandes valeurs de MR. Néanmoins, les hypothèses sur lesquelles nous nous appuyons pour décrire notre modèle, reposent sur

des observations expérimentales communes à tous les super-cristaux. Nous nous attacherons en particulier, à expliquer la forte amplitude de la MR à fort champ et sa dépendance en tension, en température, et en H/T , ainsi qu'à étudier l'influence de la barrière effective générée par le désordre de spins.

1/ Modèle numérique :

Nous présentons dans ce paragraphe le modèle utilisé. Ce modèle phénoménologique repose sur la présence d'impuretés paramagnétiques au voisinage de la surface des nanoparticules ou à l'intérieur de la barrière. Comme nous l'avons discuté dans la partie précédente, ces spins paramagnétiques peuvent être des états de surface de la nanoparticule créés par la présence de ligands organiques, ou des impuretés présentes à l'intérieur de la barrière. Nous supposons que le couplage entre les spins de cœur ferromagnétique et ces moments paramagnétiques, conduit dans tous les cas à une barrière tunnel effective. Sous l'effet d'un champ magnétique, les entités paramagnétiques s'alignent avec les spins du cœur de la particule, réduisant la hauteur de la barrière effective (voir Fig.IV-17). Cette hauteur de barrière ϕ est donnée par :

$$\phi = J (1 - \langle \mu_i \cdot \mu_j \rangle)$$

où μ_i et μ_j sont, respectivement, les moments magnétiques des spins de la nanoparticule et des impuretés. J est la hauteur de barrière en l'absence de champ magnétique. μ_i est considéré fixe et saturé pour de faibles valeurs de champ magnétique (voir Fig.IV-17). La corrélation magnétique $\langle \mu_i \cdot \mu_j \rangle$, entre les moments de la particule et des impuretés, peut être décrite dans ce cas par une fonction de Langevin L :

$$\phi = J (1 - L(\xi))$$

avec $\xi = \mu_j H / k_B T$. k_B est la constante de Boltzmann.

De plus, dans notre modèle, nous considérons que la MR à fort champ est exclusivement due à la présence des impuretés. Les effets de MR à bas champ liés au transport tunnel dépendant en spin entre les particules, et le blocage de Coulomb sont également négligés. La résistance de la couche organique est supposée également indépendante de la tension. Elle est donc considérée comme constante (R_T) et simplement rajoutée à la résistance totale. Comme une seule particule est prise en compte, nous introduisons $R_S = R_T/2$. Le ratio de MR devient alors MR' :

$$MR' = [(R(0) + R_S) - (R(H) + R_S)] / (R(H) + R_S) = (R(0) - R(H)) / (R(0) + R_S)$$

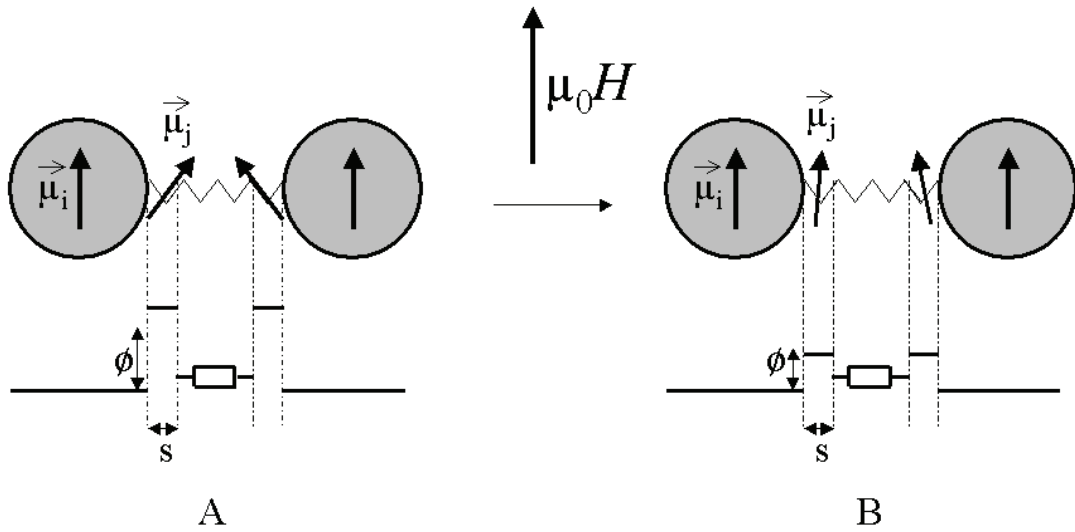


Fig.IV-17 : schéma du modèle proposé pour décrire la MR à fort champ A) sans champ magnétique B) sous champ magnétique.

Dans la partie suivante, nous fixerons $R_S = 0$ et son influence sur les propriétés de MR sera développée plus tard.

Nous nous intéressons maintenant à la densité de courant traversant la barrière tunnel effective. Deux modèles de courant tunnel sont étudiés : le modèle de Simmons [SIMMONS] et Fowler-Nordheim [LENZLINGER]. Dans les deux cas, le courant tunnel dépend exponentiellement de la hauteur de barrière ϕ et de son épaisseur s . Cependant, les domaines de validité sont différents dans chacun des cas.

Simmons a formulé l'expression d'une caractéristique $I_S(V)$ dans le modèle d'électrons libres telle que :

$$I_S \propto (\phi - eV/2)\exp(-A.s(\phi - eV/2)^{1/2}) - (\phi + eV/2)\exp(-A.s(\phi + eV/2)^{1/2})$$

où $A = 4\pi/h(2m_e e)^{1/2}$, et h est la constante de Planck, m_e la masse d'un électron.

Il est important de noter que cette expression a été développée dans le cas de faibles tensions appliquées, *i-e* pour $eV < \phi$.

La formule du courant tunnel dans le modèle de Fowler-Nordheim $I_F(V)$ est:

$$I_F \propto V^2 / (\phi.s^2).\exp(-C.s.\phi^{3/2}/V)$$

I_F n'est valable que dans le cadre de forte polarisation, soit pour $eV > \phi$.

2/ résultats numériques:

Nous présentons maintenant les résultats obtenus selon le modèle utilisé. Les Fig.IV-18 a) et b) représentent les caractéristiques $I(V)$, dans les deux modèles de courant tunnel, pour des paramètres standards de jonctions tunnels ($s = 2$ nm et $J = 1$ eV) et un ratio $\mu/T = 0.1 \mu_B \cdot K^{-1}$. Quand un champ magnétique est appliqué, dans les deux cas, les $I(V)$ à 5 T affichent une conductance supérieure. Ce résultat s'explique aisément par le fait que la barrière est abaissée sous l'effet du champ magnétique. Les courbes ont été volontairement tracées afin que les domaines de validité soient respectés. Ainsi, dans le cas du modèle de Simmons, I_S n'est valable que pour des tensions satisfaisant la condition $eV < \phi(\mu_0 H)$ (car $eV < \phi$ et $\phi(\mu_0 H) < J$ avec $J = \phi(\mu_0 H = 0)$). Pour le modèle de Fowler-Nordheim, le domaine de validité reste inchangé: $eV > J$ (car $eV > \phi$ et $J > \phi(\mu_0 H)$).

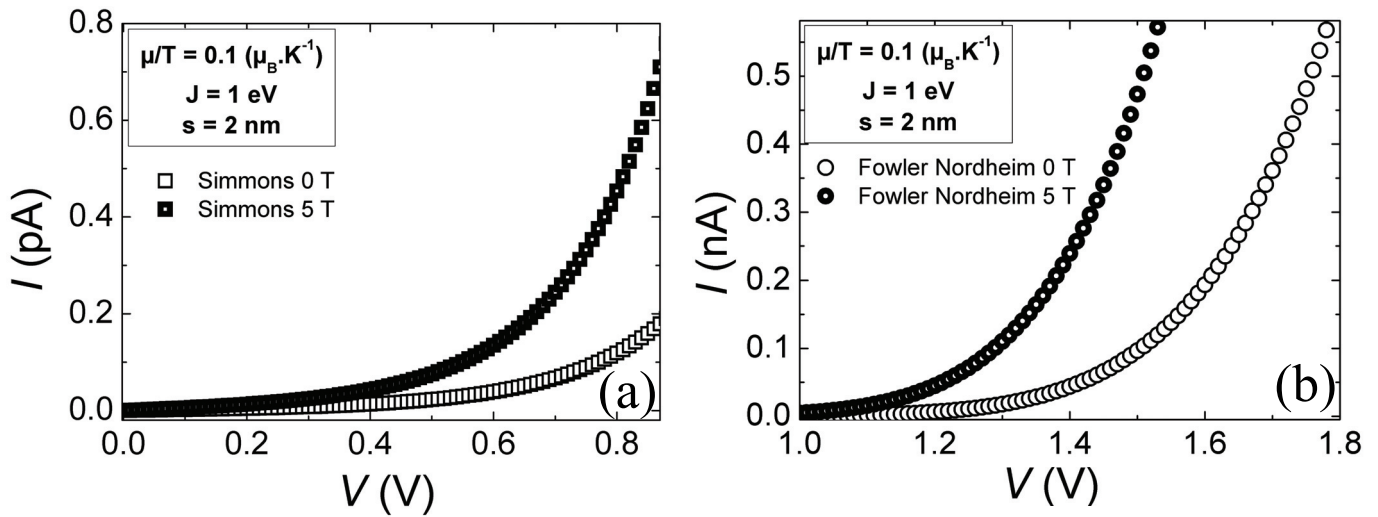


Fig.IV-18 : simulation des caractéristiques $I(V)$ sans champ et sous champ magnétique pour une barrière de 1 eV et d'épaisseur 2 nm (a) dans le modèle de Simmons (b) dans le modèle de Fowler-Nordheim.

À partir des $I(V)$ sous champ et sans champ, il est possible de déduire les variations de la MR en fonction de la tension. Les courbes de $MR(V)$ en fonction de la hauteur et de l'épaisseur de la barrière sont présentées sur la Fig.IV-19. Dans le cas du modèle de Simmons, la MR varie faiblement pour des faibles valeurs de V . Ce comportement est dû au fait qu'à faible polarisation, les $I(V)$ sont linéaires [SIMMONS]. Quand V augmente, l'amplitude de la MR augmente. Dans le cas du modèle de Fowler-Nordheim, l'influence de la tension est opposée : l'amplitude de la MR diminue quand la tension augmente. Par conséquent, les valeurs maximales de MR dans les deux cas sont obtenues pour des tensions appliquées de l'ordre de la hauteur de la barrière.

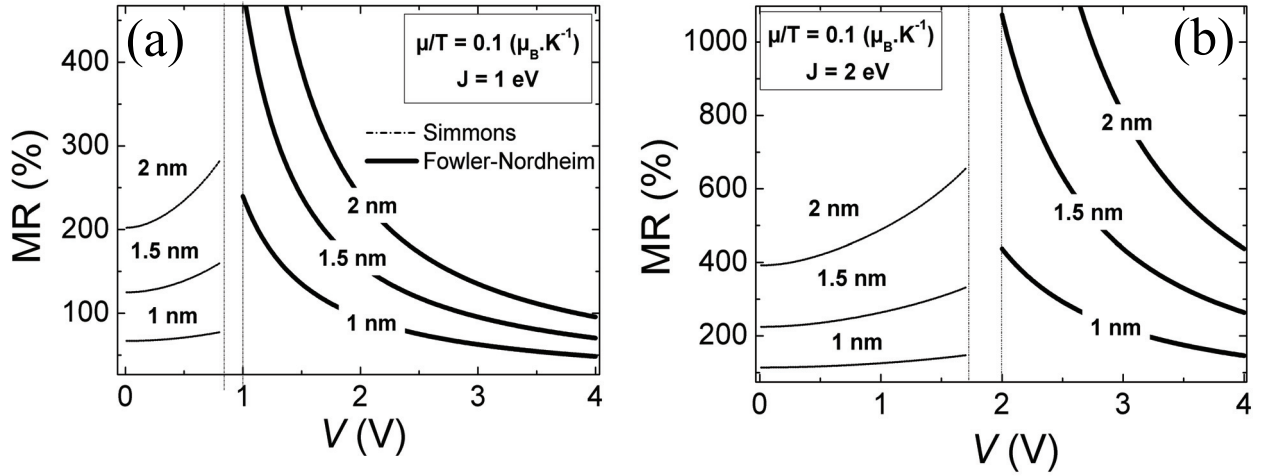


Fig.IV-19: $MR(V)$ obtenues à partir des $I(V)$ pour un ratio $\mu/T = 0.1 \mu_B.K^{-1}$ et un champ magnétique de 5 T (a) pour une hauteur de barrière de 1 eV (b) de 2 eV.

La Fig.IV-20 présente les caractéristiques $R(H)$ pour chaque modèle de courant tunnel à différentes tensions, pour $\mu/T = 0.3 \mu_B.K^{-1}$, $s = 1$ nm et $J = 1$ V. La Fig.IV-20(a) est en accord avec les $MR(V)$ présentées précédemment (voir Fig.IV-19) : à basse tension, le modèle de Simmons conduit à des $R(H)$ quasiment identiques, avec une légère augmentation de l'amplitude de la MR quand la tension augmente. Dans le modèle de Fowler-Nordheim, la MR diminue quand la tension augmente. De plus, on remarque que la forme des courbes de MR dépend de la tension, et donc de l'amplitude de la MR. Par exemple, sur la Fig.IV-20(b), la caractéristique $R(H)$ pour $V \sim 10\phi$ est quasiment linéaire alors qu'elle devient fortement non linéaire pour $V \sim \phi$.

Nous introduisons maintenant une valeur non nulle pour R_S dans les simulations numériques. En ayant supposé R_S indépendant de V , nous retrouvons sur la Fig.IV-20(c) que, pour de fortes valeurs de V , R_S affecte seulement l'amplitude de la MR en la diminuant. Pour la suite des calculs et par commodité, nous prendrons $R_S = 0$.

Pour étudier l'influence de la barrière, l'amplitude de la MR (à 5 T) est calculée en fonction de s and J , pour un rapport $\mu/T = 0.1 \mu_B.K^{-1}$, et $V = 0.05$ V dans le cas de Simmons et $V = 2.5$ V pour Fowler-Nordheim (voir Fig.IV-21(a) et (b)). Ces valeurs de tension ont été choisies pour être dans le domaine de validité de chaque expression. Pour des barrières hautes et épaisses, d'importantes valeurs de MR sont obtenues. Nous soulignons le fait que pour une valeur donnée de la MR, plusieurs jeux de paramètres (s, J) sont possibles.

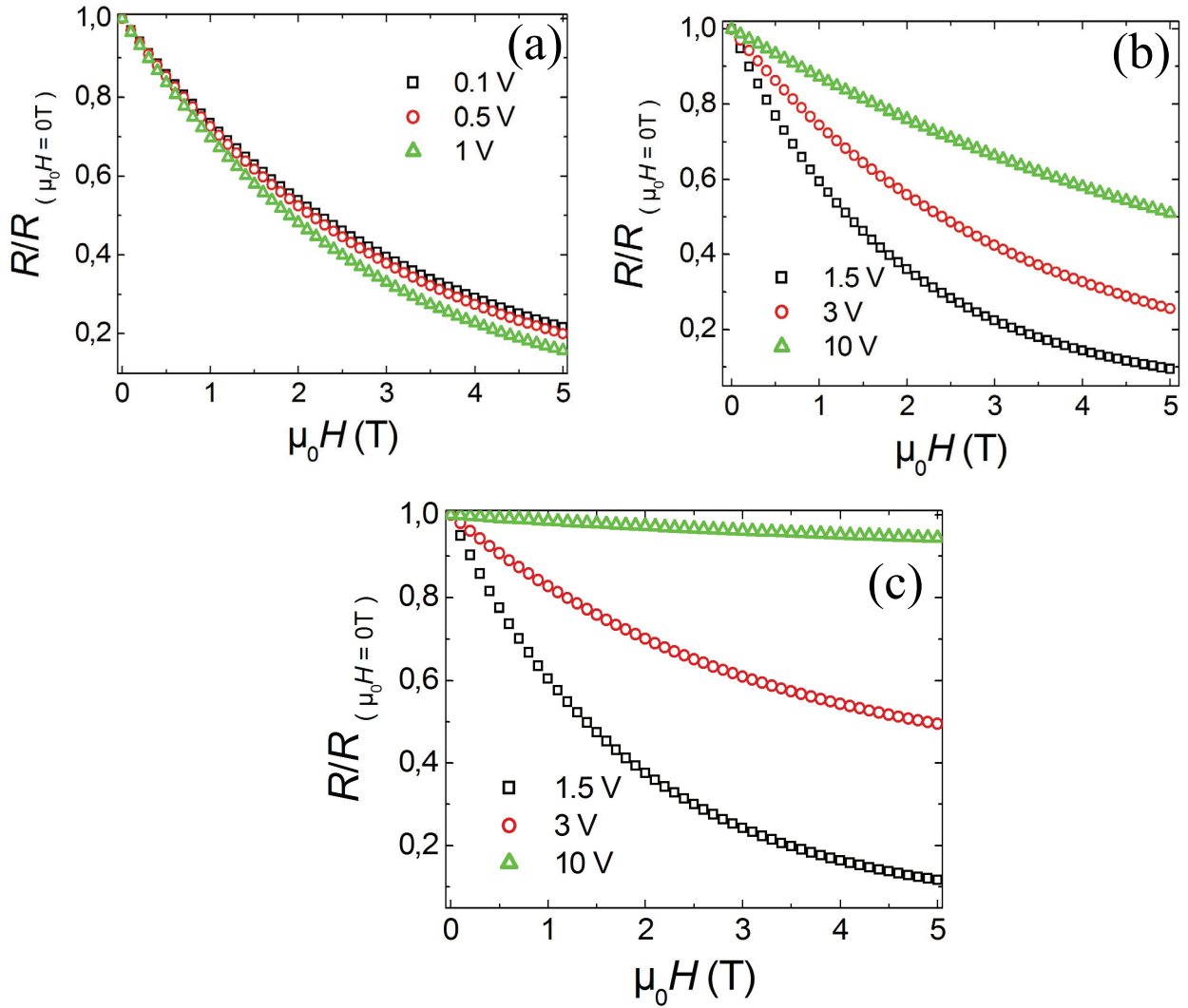


Fig.IV-20 : tracé de $R(H)$ pour $J = 1$ eV, $s = 1$ nm et $\mu/T = 0.3 \mu_B.K^{-1}$ (a) pour le modèle de Simmons ($R_S = 0$) (b) pour le modèle de Fowler-Nordheim ($R_S = 0$) (c) pour le modèle de Fowler-Nordheim ($R_S = 1$ MΩ)

Nous terminons par l'étude de l'influence de la température sur la MR à fort champ. Les Fig.IV-21(c) et (d) montrent les mêmes études que celles effectuées sur les Fig.IV-21(a) et (b), mais pour un ratio $\mu/T = 0.3 \mu_B.K^{-1}$, *i-e* à une température plus basse. Ces graphes démontrent la forte dépendance de la MR en fonction de la température, avec des valeurs

pouvant atteindre plus de 10 000 % dans le cas de hautes et épaisses barrières. Si on compare cette valeur de MR pour la même barrière mais à la température supérieure $\mu/T = 0.1 \mu_B.K^{-1}$, “seulement” 500 % de MR est obtenue.

En somme, dans les deux cas considérés (Simmons et Fowler-Nordheim), de fortes amplitudes de MR sont observées : à basse température, pour V tendant vers ϕ , et de fortes valeurs pour s et/ou J .

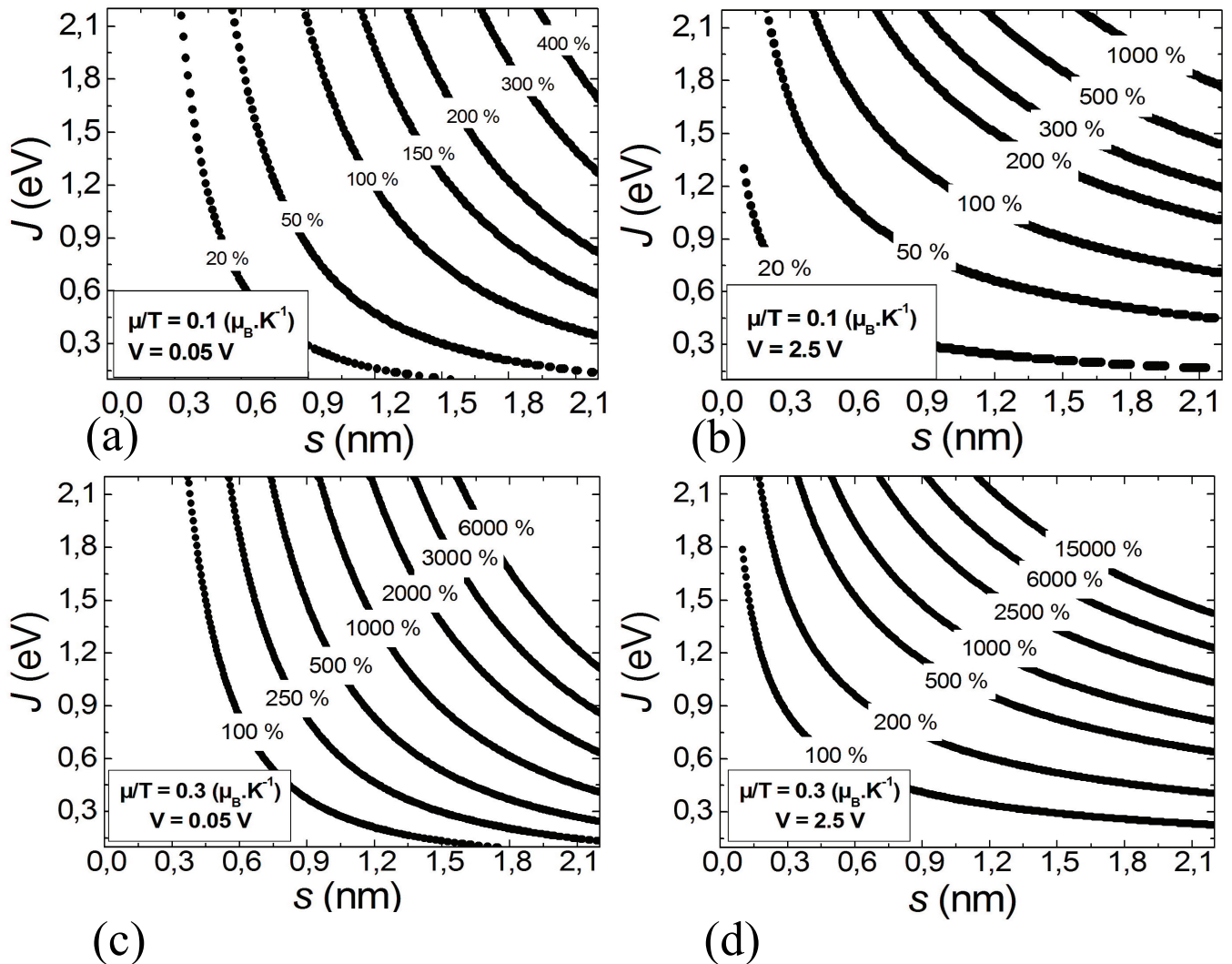


Fig.IV-21 : évolution de la MR en fonction de la barrière pour a) le modèle de Simmons à $\mu/T = 0.1 \mu_B.K^{-1}$ b) le modèle de Fowler-Nordheim à $\mu/T = 0.1 \mu_B.K^{-1}$ c) le modèle de Simmons à $\mu/T = 0.3 \mu_B.K^{-1}$ d) le modèle de Fowler-Nordheim à $\mu/T = 0.3 \mu_B.K^{-1}$

3/ comparaisons avec l'expérience:

Nous appliquons notre modèle pour ajuster les courbes $R(H)$ et $MR(T)$ obtenues sur SC 2. Dans un premier temps, il convient d'expliciter la notion de tension appliquée dans les expériences. En effet, la distance typique mesurée entre les contacts étant de 0.1 mm, ~ 6000 particules en série et en parallèle sont mesurées. Une tension appliquée de 20 V sur l'ensemble équivaut donc à une tension de 3 mV sur une seule particule. Cependant, la distribution de la tension dans des réseaux de particules n'est pas aussi simple à modéliser. Les études d'Imamura et collaborateurs [IMAMURA] ont démontré que les chemins de conduction dans ce type d'assemblées amenaient à des distributions de tension non proportionnelles entre les particules. Nous choisissons donc d'inclure V comme un paramètre

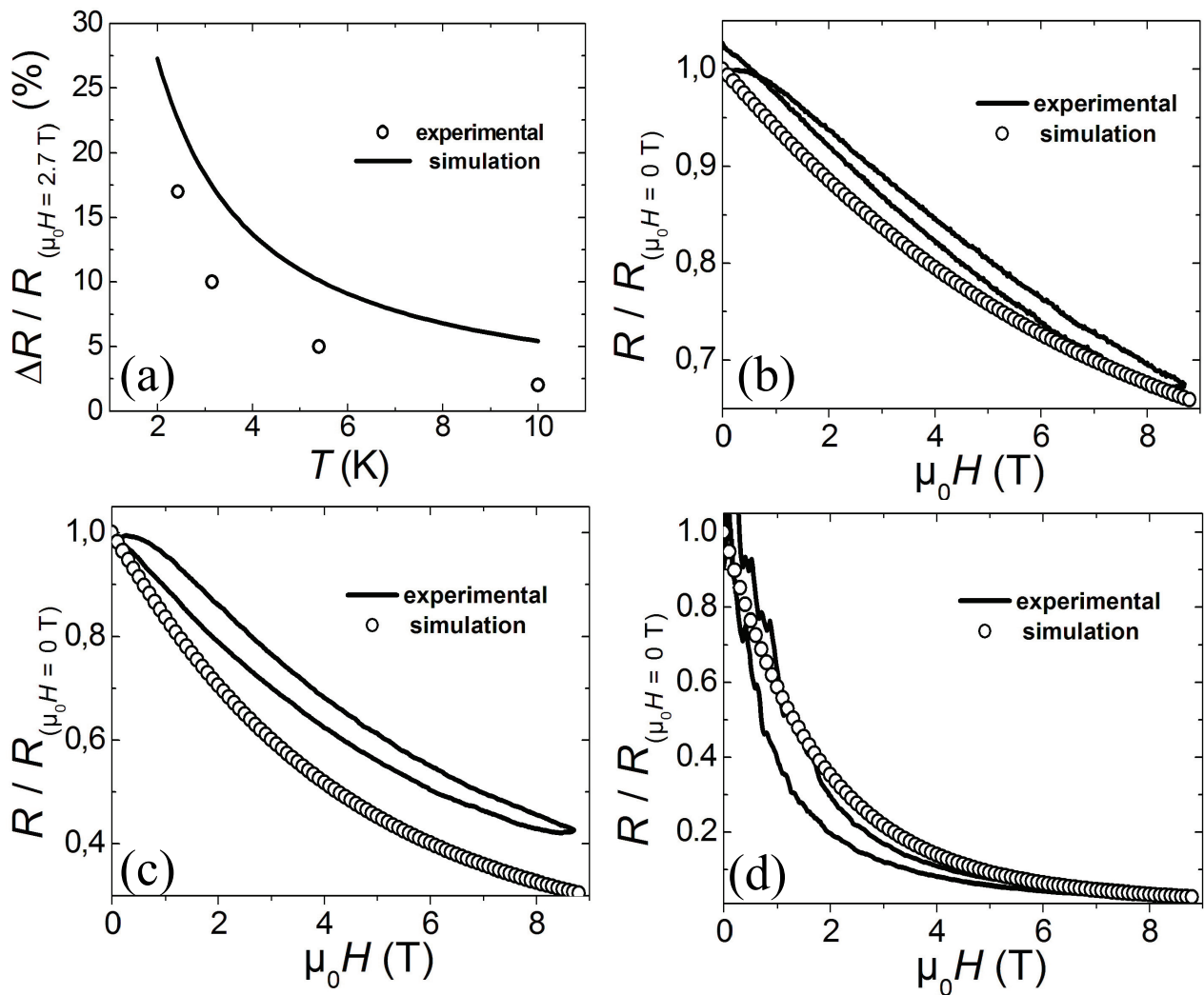


Fig.IV-22: comparaison des ajustements obtenus avec les courbes expérimentales pour $\mu_j = 1 \mu_B$, $s = 0.5 \text{ nm}$, $J = 2 \text{ V}$, $V_{min} = 2.2 \text{ V}$ et $R_S = 15 \text{ k}\Omega$ (a) $MR(T)$ (b) $R(H)$ pour $V(\text{expérimental}) = 200 \text{ V}$ (c) $V(\text{expérimental}) = 70 \text{ V}$ (d) $V(\text{expérimental}) = 20 \text{ V}$

libre. Nous appelons V_{min} la valeur de la tension utilisée dans les calculs et équivalente à 20 V dans les mesures expérimentales. Pour conserver la dynamique des courbes $MR(V)$, les ratios

par rapport aux autres valeurs de tensions sont également pris égaux aux ratios dans les expériences.

Nous avons vu, expérimentalement que l'augmentation de V causait une décroissance de la MR à fort champ. Ce résultat indique que les caractéristiques $R(H)$ expérimentales ne peuvent être reproduites que par le modèle de Fowler-Nordheim. De plus, plusieurs jeux de paramètres peuvent conduire à une valeur de MR donnée et ajuster les courbes expérimentales, y compris des paramètres sans sens physique. Nous avons donc choisi de restreindre les valeurs de certains paramètres, en particulier s qui variera entre 0-2 nm. Nous supposons également que les impuretés paramagnétiques possèdent des moments magnétiques dont la valeur est un multiple de $1/2$. s , J , V_{\min} et R_S sont des paramètres libres. Les meilleurs fits de courbes de MR à fort champ pour SC2 à $T = 3.15$ K (Fig.IV-22) sont obtenus pour $\mu_j = 1 \mu_B$, $s = 0.5$ nm, $J = 2$ V, $V_{\min} = 2.2$ V et $R_S = 15$ k Ω .

Les cycles $R(H)$ expérimentaux sont bien reproduits par nos simulations malgré le léger écart sur la courbe mesurée à 70 V. Cependant, on voit que ce modèle permet de reproduire plusieurs caractéristiques observées expérimentalement: fortes valeurs de MR, dépendance en fonction de la tension et de H/T , variation de la forme des courbes de MR. La Fig.IV-22(a) montre la $MR(T)$ calculée avec les mêmes paramètres. La décroissance en fonction de la température et l'absence de MR au dessus de 10 K sont en accord avec les datas expérimentales.

4/ discussions :

Nous discutons maintenant de la validité de notre modèle. Les résultats numériques proviennent d'un modèle plutôt simple qui peut être amélioré. Premièrement, nous avons choisi la fonction de Langevin pour décrire la diminution de la barrière effective sous l'effet du champ magnétique. Nous avons donc implicitement supposé que les nanoparticules sont entourées d'une barrière effective homogène. De ce fait, cette dernière est dépendante de θ , l'angle moyen entre les moments magnétiques des impuretés et ceux du cœur ferromagnétique. Une vision plus correcte serait de considérer une barrière inhomogène et de calculer toutes les valeurs de courant tunnel en fonction de toutes les valeurs possibles de θ . Le courant tunnel total est déduit de la somme des courants tunnel calculés, pondérés par la probabilité de trouver un spin orienté de telle sorte que l'angle θ soit formé. Deuxièmement,

nous avons simplement calculé le courant tunnel en utilisant les expressions de Simmons et de Fowler-Nordheim. Il a été montré que d'autres modèles et méthodes de calculs s'avéraient plus efficaces pour décrire le transport électronique sous champ magnétique à travers une barrière tunnel [MONTAIGNE] [BELETSKI]. Enfin, la MR a été déduite à partir de calculs effectués sur une seule particule alors que nous en mesurons un grand nombre. Néanmoins, notre approche a montré qu'elle était suffisante pour expliquer et reproduire les principales tendances des résultats expérimentaux.

Nous terminons par discuter des valeurs du moment magnétique déduites des calculs. Ceux-ci ont donné $\mu_j = g.S.\mu_B = 1 \mu_B$, avec $g = 2$ le facteur de Lande, soit un spin $\frac{1}{2}$. Cette valeur est plus faible que celle attendue pour des atomes isolés de Fe ou de Co ($S = 1$ ou $3/2$). Néanmoins, comme les particules ont été obtenues par une méthode de synthèse où aucun lavage n'est effectué, la présence d'ions carboxylates n'est pas à exclure (voir chapitre II). Par exemple, un complexe formé d'un ion Co^{2+} peut porter un spin $\frac{1}{2}$ dans une configuration bas spin. Il est évidemment nécessaire de connaître parfaitement la symétrie des ligands pour pouvoir conclure sur ce point.

III. Conclusion :

En somme, nous avons mesuré les propriétés magnéto-résistives des super-cristaux de FeCo. Ces derniers présentent la particularité d'avoir deux régimes distincts de MR. Le premier, entre 1.8 K et 15 K, rend compte d'effets magnéto-résistifs ayant lieu à fort champ. Ces effets présentent une large amplitude et une forte dépendance à la température, la tension et au ratio H/T . L'origine la plus probable de cette MR semble être la contribution de spins paramagnétiques. Un modèle phénoménologique basé sur le transfert électronique entre deux particules via ces moments paramagnétiques a été développé et a permis de reproduire qualitativement toutes les tendances observées expérimentalement. À $T < 1.7$ K, une transition abrupte se met en place, probablement due à une transition magnétique liée à ces espèces paramagnétiques. La MR à fort champ dans ce domaine de température diminue drastiquement et une TMR liée au magnétisme des particules est alors observée. Dans le cas des super-cristaux, cette TMR montre un signe inverse, renforçant l'hypothèse que le

transport tunnel se fait via des impuretés. Les mesures sur les particules déposées sur substrat ont permis de corroborer toutes ces hypothèses.

RÉFÉRENCES

- [BELETSKII] N.N. Beletskii, G.P. Berman, A.R. Bishop, S.A. Borysenko, and V.M. Yakovenko, *Phys.Rev.B* **75**, 174418 (2007).
- [BLACK] C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, and S. Sun, *Science* **290**, 1131 (2000).
- [CORDENTE] N. Cordente, C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud, F. Senocq and M.-J. Casanove, *J. Appl. Phys.* **94**, 6358 (2003).
- [IMAMURA] H. Imamura, J. Chiba, K. Takahashi, S. Maekawa, and H. Fujimori, *Phys.Rev.B* **61**, 46 (2000).
- [LENZLINGER] M. Lenzlinger, and E.H. Snow, *J. Appl. Phys.* **40**, 278 (1969).
- [MAEKAWA] J. Inoue, and S. Maekawa, *Phys.Rev.B* **53**, R11 927 (1996).
- [MONTAIGNE] F. Montaigne, M. Hehn, and A. Schuhl, *Phys.Rev.B* **64**, 144402 (2001).
- [PETTA] J. R. Petta, S. K. Slater, and D. C. Ralph, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136601 (2004).
- [SIMMONS] J.G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [TSYMBAL] E. Y. Tsybal, A. Sokolov, I. F. Sabirianov, and B. Doudin, *Physical Review Letters* **90**, 186602 (2003).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse avait pour but l'étude des propriétés de transport électronique de réseaux 3D de grande taille (millimétrique), comprenant des nanoparticules de taille nanométrique. Certains de ces systèmes sont de réels solides artificiels, c'est à dire des super-cristaux de nanoparticules de FeCo. A ce jour, aucune étude similaire au niveau international n'avait été réalisée. La qualité des échantillons nous a permis de mettre en évidence la richesse des propriétés de transport électronique.

Les systèmes que nous avons étudiés sont obtenus par synthèse chimique, via la décomposition chimique de précurseurs organométalliques en présence de ligands stabilisants, au sein du groupe de B. Chaudret, au Laboratoire de Chimie de Coordination. Les super-cristaux sont composés de nanoparticules sphériques stabilisées par un mélange d'acides carboxyliques et d'hexadécylamine. Le diamètre moyen des particules varie entre 15 nm et 25 nm selon les ligands organiques utilisés. Quelque soit le choix de ces ligands (parmi l'acide oléique et l'acide stéarique), les nanoparticules s'arrangent en solution durant la synthèse pour former des solides millimétriques. Dans un choix optimum de ces agents stabilisants, des super-réseaux FCC étendues sur de grandes distances peuvent être obtenus. Après séchage sous vide, les échantillons se présentent sous forme d'aiguilles solides manipulables.

Du fait de la nature isolante des ligands qui forment un enrobage isolant autour des particules, les super-cristaux présentent des propriétés de transport relatives au blocage de Coulomb. La grande taille de ces nanoparticules ne rend possible l'observation de ces effets qu'à basse température. Quand la température passe en dessous de 1.7-1.8 K, des nouveaux effets rendant compte de deux modes de conduction différents apparaissent sur les échantillons les plus conducteurs. Ce phénomène se caractérise sur les courbes courant-tension [$I(V)$] par l'apparition d'une hystérésis au niveau de la tension seuil. La transition entre ces deux états de conduction peut être, non seulement induite par la température ou la tension, mais également par l'application d'un champ magnétique, ce qui donne lieu à un nouveau type de magnétorésistance (MR). Les transitions entre les deux modes, quelles soient induites par le champ électrique, la tension ou la température, présentent systématiquement des effets d'hystérésis à l'image de transitions de premier ordre. Bien que l'origine de ce régime hystérétique reste à préciser définitivement, l'hypothèse principale que nous avons retenue est la manifestation d'un verre de Coulomb. Le saut abrupt au niveau de la tension seuil rend compte d'une transition entre un état frustré électrostatiquement vers un état plus conducteur,

témoignant d'une ouverture ou d'une fermeture spontanée et brutale des canaux de conduction. L'origine la plus probable de ces effets semble alors être le fort couplage capacitif entre les particules. La température à laquelle il apparaît coïncide avec les prédictions théoriques, ce qui nous conforte dans cette hypothèse.

Les études des effets magnétorésistifs ont révélé plusieurs types de comportements. Entre 1.8 et 15 K, une magnétorésistance (MR) à fort champ est mesurée. Cette MR, qui montre une amplitude anormalement élevée pour des réseaux de particules, présente également une forte dépendance à la tension de polarisation et à la température. L'amplitude de ces effets possède également la propriété de ne dépendre que du ratio H/T à une tension donnée. Un modèle phénoménologique a été développé, où nous avons proposé d'intégrer une contribution magnétique à l'énergie de barrière, ou d'un effet tunnel via un état localisé désordonné. En dessous de 1.8 K, ces effets à fort champ chutent soudainement et une MR tunnel (TMR) classique de réseaux de particules est mesurée. Cette TMR montre cependant un signe inverse, laissant présager un transport électronique se faisant via des impuretés. Cette hypothèse est de plus compatible avec la dépendance à fort champ au ratio H/T pour $T > 1.8$ K, dans le cas où les impuretés possèderaient un caractère paramagnétique. Dans ce cas, la transition à la température critique 1.8 K témoignerait d'une transition paramagnétique-bloqué du moment magnétique de ces impuretés. Cette interprétation où l'on considère des états localisés dans la barrière est compatible avec l'ensemble des échantillons étudiés. Un seul échantillon s'est comporté différemment, un échantillon de nanoparticules déposés sur des peignes, où les effets à fort champ sont absents et la TMR est positive. Dans cet échantillon, la dissolution des particules avant dépôt a peut être permis de laver les particules et les débarrasser de résidus de précurseurs.

La question qui se pose naturellement, concerne alors l'éventuelle corrélation entre les deux transitions observées à 1.8 K (transition électrique témoignant du passage de régime de blocage de Coulomb classique, vers le régime hystérétique à deux modes de conduction, et transition magnétique, entre les effets magnétorésistifs à fort champ et la TMR). Les seules expériences dont nous disposons actuellement à cette température de 1.8 K, rendent compte d'une part, de la mise en place du régime à deux états de conduction, avec une petite hystérésis présente vers la tension seuil du régime de blocage de Coulomb classique ; et d'autre part, de mesures de MR à la même température (et sur le même échantillon), qui ont montré une forte présence de bruit intrinsèque à cette température. Le bruit est aussi bien

visible sur les TMR inverses, que sur les courbes de MR inédites. Malheureusement, ces expériences ne permettent pas, à elles seules, de pouvoir déterminer si la transition magnétique et la transition électrique sont reliées. Si l'on s'en tient aux hypothèses que nous avons formulées pour expliquer les deux mécanismes, on pourrait imaginer une modification des propriétés électroniques des barrières : changement de comportement électrique qui serait aussi corrélé au blocage du moment magnétique de l'impureté.

Notre conviction sur l'influence potentielle des impuretés et résidus de synthèse s'est renforcé à mesure des expériences, mais surtout, après une ré-analyse de la méthode de synthèse. Du fait de l'absence de lavage, la présence de résidus est quasi-certaine. Ceux-ci ne sont pas visibles explicitement dans les mesures magnétiques, mais peuvent expliquer partiellement le manque d'aimantation dans le matériau. Afin de trouver la véritable origine de ces effets, il est donc nécessaire d'optimiser la qualité du matériau. Il faut également essayer de fabriquer des systèmes avec différents types de matériau et de changer la taille des nanoparticules, ceci afin de découpler volontairement chacune des transitions et de les étudier individuellement.

Pour la transition électrique, les expériences pertinentes peuvent être les suivantes :

- Effectuer des mesures de transport électronique sur des assemblées de particules non magnétiques (Au, etc....) afin de vérifier si le régime hystérétique est purement un effet électrostatique entre particules.
- Travailler avec des nanoparticules de taille inférieure afin d'observer du blocage de Coulomb à des températures plus hautes, et voir ainsi si l'apparition du régime hystérétique peut être aussi décalée vers des températures plus hautes.
- Moduler la densité d'impuretés, notamment faire des systèmes sans impuretés et des conductivités relativement élevées, afin de vérifier la présence ou l'absence de ces transitions.
- Dans le cas où le régime hystérétique est dû à l'apparition d'un verre de Coulomb, les mesures des propriétés dynamiques des charges, notamment du temps de relaxation, peuvent nous donner des informations sur la dynamique du système.
- Réaliser des mesures de bruit en fonction de la tension au voisinage de la température de transition permettraient de mieux caractériser ce régime.

Pour étudier et mieux comprendre l'influence et l'origine des impuretés sur la transition magnétique, les expériences suivantes peuvent aider à remonter à l'origine de celle-ci :

- Etudier le même genre de systèmes composés des mêmes ligands, mais sans impuretés, afin de détecter l'éventuelle participation des molécules organiques sur le magnétisme des particules, en somme caractériser les états localisés sur la surface
- Mesurer des assemblées de particules magnétiques comprenant des impuretés non magnétiques (magnétique) en injectant volontairement des densités contrôlées d'autres précurseurs organométalliques non magnétique (et magnétique), ce qui permettrait d'étudier le rôle des impuretés magnétiques dans les différents types de MR

D'une manière plus générale, l'étude de réseaux composés de nanoparticules plus petites permettrait une caractérisation plus fine, sur une plus grande plage de température des phénomènes de magnéto-transport. Les investigations sur les valeurs caractéristiques du blocage de Coulomb (tensions seuil et exposant critique) pourraient alors être orientées plus systématiquement vers les effets de dimensionnalité. De plus, l'utilisation d'électrodes d'Au présentant des gaps de quelques dizaines de nanomètres permettraient de sonder un nombre plus restreint de particules, et ainsi de distinguer les effets dus aux dimensions latérales des réseaux.